

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Kemian tekniikan osasto

Leena Noromaa

**ONGELMAJÄTTEENPOLTTOPROSESSIEN SAVUKAASU-
PESURIEN VESITASEIDEN TARKASTELU**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 16.3.2005

Valvoja:



Professori Markku Hurme

Ohjaaja:



DI Minna Kaila

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Ekokem Oy Ab:n ongelmajätteenkäsittelylaitoksella Riihimäellä 15.6.2004 – 28.2.2005 välisenä aikana.

Esitän kiitokset työni valvojalle professori Markku Hurmeelle ja ohjaajalle kehitysinsinööri Minna Kailalle. Lisäksi kiitän kehitysinsinööri Petri Onikkia työhöni liittyvästä ohjauksesta. Haluan myös kiittää koko polttolaitoksen väkeä yhteistyöstä ja kärsivällisyydestä, erityisesti Jukka Tähtistä. Kiitos Ekokemin laboratoriolle analysointiavusta, ja kiitos koko Ekokemin henkilökunnalle auttavaisesta ilmapiiristä.

Espoossa 16.3.2005

Leena Noromaa

Leena Noromaa

Tekijä Leena Noromaa	Päiväys 16.3.2005
	Sivumäärä 80 (+23)
Työn nimi Ongelmajätteenpolttoprosessien savukaasupesurien vesitaseiden tarkastelu	
Professuuri Tehdassuunnittelu	Koodi Kem-107
Työn valvoja Professori Markku Hurme	
Työn ohjaaja DI Minna Kaila	
<p>Työn tarkoituksena oli selvittää Ekokem Oy Ab:n savukaasupesurien vesitaseet sekä vertailla pesurien nykyisiä ajotapoja laitevalmistajien antamiin ohjeisiin. Päämääränä oli pyrkiä vähentämään vedenkulutusta pesurien puhdistuskyvyn kärsimättä.</p> <p>Työn kirjallisuusosassa on tarkasteltu lyhyesti eri menetelmiä rikkidioksidin poistamiseksi savukaasusta. Tarkemmin on paneuduttu märkäkalkkiprosessien kemiaan pyrkien mm. selvittämään pesurissa muodostuvan kiintoaineen saostumiseen liittyvien ongelmien taustoja. Lisäksi on tarkasteltu pesurin puhdistuskykyyn vaikuttavia tekijöitä.</p> <p>Savukaasupesureiden vesitaseiden selvittämiseksi suoritettiin molemmilla polttolinjoilla noin viikon pituiset tarkastelujaksot. Mittaustuloksia kerättiin automaatiojärjestelmän avulla sekä lisäksi suoritettiin virtausmittauksia ultraäänivirtausmittarilla. Prosessista otettiin myös näytteitä, jotka analysoitiin Ekokemin laboratoriossa.</p> <p>Polttolinjan 2 jälkipesurin kiintoainepitoisuuden kasvattamiseksi laitevalmistajan suosittamalle tasolle suoritettiin koeajo, jossa tarkkailtiin jälkipesurin kierrätysvirran tiheyttä ja tiheysmittarin toimintaa.</p> <p>Molempien polttolinjojen (PL1 ja PL2) vesitaseet saatiin selvitettyä. PL1:n vesitaseen virheeksi jäi noin 860 kg/h ja PL2:n noin 260 kg/h. PL1:n prosessivedenkulutukseksi saatiin 3 300 kg/h ja PL2:n 4 600 kg/h. Lisäksi PL1:n havaittiin kuluttavan normaaliajossa prosessivettä PL2:n puskurisäiliön kautta noin 1 200 kg/h.</p> <p>PL2:n jälkipesurin kiintoainepitoisuus saatiin nostettua noin viikon aikana laitevalmistajan suosittamalle tasolle säännöstelemällä pesuriin syötettyä pisanerottimen huuhteluvesimäärää. Jälkipesurin poistovirtauksen tiheysmittarin havaittiin toimivan, mutta näyttävän systemaattisesti liian pieniä lukemia.</p> <p>PL1:n ja PL2:n prosessivedenkulutus havaittiin suhteellisen pieniksi. Jälkipesurin kierrätysvirran viipymäaika pesurissa todettiin liian pieneksi. Asian korjaamiseksi ehdotettiin esimerkiksi syklonin hankkimista prosessiin tai pisanerottimien huuhteluvesimäärien rajoittamista.</p>	

Author Leena Noromaa	Date 16 March 2005
	Number of pages 80 (+23)
Title of thesis Water balance study of the flue gas scrubbers in hazardous waste incineration process	
Chair Plant Design	Chair Code Kem-107
Supervisor Professor Markku Hurme	
Instructor Minna Kaila, M.Sc.	
<p>The purpose of the study was to determine the water balance of Ekokem Oy Ab's flue gas scrubbers and to compare present operation with the instructions given by the equipment manufacturer. The goal was to reduce the process water consumption without reducing the cleaning efficiency of the scrubbers.</p> <p>The literature review shortly describes different flue gas desulphurisation processes. The chemistry of the wet lime/limestone processes has been observed in more detail with the aim to clarify the problems connected with solid precipitation. In addition, factors affecting the desulphurisation efficiency of the scrubber have been examined.</p> <p>About one-week test periods were carried out on both incineration lines to calculate the water balance of the scrubbers. The information was gathered from the automation system. Additional flow measurements were done with a portable ultrasonic flow meter. Samples were also taken from the process and analysed in the Ekokem laboratory.</p> <p>To increase the solid content of the spray absorber on incineration line 2 to the level recommended by the equipment manufacturer, an experimental run was carried out to observe the density of the recycle flow and operation of the density meter.</p> <p>The water balance of both incineration lines (PL1 and PL2) was determined. The error of the water balance in PL1 was about 860 kg/h and in PL2 260 kg/h. The process water consumption was 3 300 kg/h in PL1 and 4 600 kg/h in PL2. PL1 was observed to consume 1 200 kg/h process water in normal operation through PL2.</p> <p>In one week it was possible to increase the solid content of the spray absorber in PL2 to the level recommended by the equipment manufacturer by regulating the rate of mist eliminator flush water to the scrubber.</p> <p>Process water consumption of both PL1 and PL2 were relatively low. The residence time of the recycle flow of the spray absorber was observed to be too low. As an improvement was proposed addition of a cyclone or limitation of flush water amount to mist eliminator.</p>	

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. RIKKIDIOKSIDI JA VETYKLORIDI SAVUKAASUISSA	2
2.1. PÄÄSTÖJEN RAJA-ARVOT	2
3. RIKKIDIOKSIDIN POISTOTEKNIIKOISTA	4
3.1. MÄRKÄPROSESSIT	5
3.1.1. Kalkkiprosessit.....	5
3.1.2. Laitetyyppejä.....	5
3.2. PUOLIKUIVAT PROSESSIT	8
3.2.1. Laitetyypit	9
3.3. KUIVAT PROSESSIT	10
4. KALKKIPROSESSIEN KEMIAA	11
4.1. KALSIUMOKSIDI VS. KALSIUMKARBONAATTI.....	11
4.2. RIKKIDIOKSIDIN ABSORPTIO	12
4.3. HAPETUS	13
4.4. KÄYTETTÄVÄT APUAINEET	14
4.5. KIINTOAINEEN SAOSTUMINEN	15
4.6. PUHDISTUSTEHOKKUUDEN OSATEKIJÖITÄ	16
5. EKOKEMIN POLTTOLINJAT	19
6. PL1:N SAVUKAASUNPUHDISTUS	21
6.1. SUMUTUSKUIVAIN.....	21
6.2. HCl-PESURI	21
6.2.1. Ajaminen	23
6.3. SO ₂ -PESURI	24
6.3.1. Kontaktivyöhyke	25
6.3.2. Nestevyöhyke	26
6.3.3. Kaasuvyöhyke	26
6.3.4. Ajaminen	26
6.4. NEUTRALOINTI	27
6.5. KIPSIN KUIVAUS	28
6.6. PISARANEROTTIMIEN HUUHTELUT	28
6.6.1. Pisaranerotin pesurien välissä	29
6.6.2. SO ₂ -pesurin sisäinen pisaranerotin.....	29
6.6.3. SO ₂ -pesurin ulkoinen pisaranerotin.....	29
6.7. KÄYTETTÄVÄT APUAINEET	30
6.8. VESIKIERROT	30
7. PL2:N SAVUKAASUNPUHDISTUS	31
7.1. JÄÄHDYTYSREAKTORI	31
7.2. ESIPESURI	32
7.2.1. Ajaminen	33
7.3. JÄLKIPESURI	34

7.3.1.	Ajaminen.....	34
7.4.	NEUTRALOINTI	36
7.5.	PISARANEROTTIMIEN HUUHTELUT	36
7.6.	VESIKIERROT.....	37
8.	PL1:N VESITASETARKASTELU	38
8.1.	SUMUTUSKUIVAIN.....	39
8.1.1.	Sisäänmenevä savukaasu	39
8.1.2.	Haihdutettu vesi	40
8.1.3.	Ulostuleva savukaasu	41
8.2.	HCl-PESURI.....	42
8.2.1.	SO ₂ -pesurin ulkoisen pisaranerotin huuhteluvedet	43
8.2.2.	Välipisaranerotin huuhteluvedet	43
8.2.3.	Kalkkimaito.....	43
8.2.4.	Kierrätysvesi	43
8.2.5.	Muut	44
8.2.6.	Poistovirtaus.....	44
8.2.7.	Haihtuminen.....	44
8.3.	SO ₂ -PESURI	45
8.3.1.	Ulkoisen pisaranerotin huuhtelu	45
8.3.2.	Sisäisen pisaranerotin huuhtelu.....	45
8.3.3.	Kalkkimaito.....	46
8.3.4.	Lattiakaivon tyhjennys	46
8.3.5.	Poisto kierrätysvirrasta.....	46
8.3.6.	Poisto syklonilta	46
8.3.7.	Haihtuminen.....	47
8.4.	KIERRÄTYSVESISÄILIÖ	47
8.4.1.	Prosessivesi kierrätysvesisäiliöön	47
8.4.2.	Vedet sentrifugilta	48
8.4.3.	Kipsin mukana poistuva vesi	48
8.5.	ANALYSOITUJA PITOISUUKSIA	48
8.5.1.	Savukaasu ennen ja jälkeen pesurin	48
8.5.2.	HCl-pesurin kierrätysvirta.....	49
8.5.3.	SO ₂ -pesurin kierrätysvirta.....	49
8.5.4.	Kierrätysvesisäiliö.....	50
8.5.5.	Prosessivesi	51
9.	PL2:N VESITASETARKASTELU	52
9.1.	PROSESSIVEDEN KULUTUS	52
9.2.	JÄÄHDYTYSREAKTORI.....	55
9.2.1.	Sisäänmenevä savukaasu	55
9.2.2.	Ulostuleva savukaasu	56
9.2.3.	Haihdutettu vesi	56
9.3.	ESIPESURI	57
9.3.1.	Välipisaranerotin huuhtelu	57
9.3.2.	Prosessivesi	57
9.3.3.	Kierrätysvesi	57
9.3.4.	Kalkkimaito.....	58

9.3.5.	Poistovirtaus.....	58
9.3.6.	Haihtuminen.....	58
9.4.	JÄLKIPESURI.....	59
9.4.1.	Yläpisaranerottimen huuhtelu	59
9.4.2.	Prosessivesi	59
9.4.3.	Kierrätysvesi	59
9.4.4.	Poistovirtaus.....	59
9.4.5.	Haihtuminen.....	60
9.5.	SÄILIÖT	60
9.5.1.	Kalkkimaito kolmivaihereaktoriin	60
9.5.2.	Vesi kolmivaihereaktorista sedimentointisäiliöön	60
9.5.3.	Kiintoaineen mukana poistuva vesi	61
9.6.	ANALYSOITUJA PITOISUUKSIA	61
9.6.1.	Savukaasu ennen ja jälkeen pesurien	61
9.6.2.	Esipesurin kierrätysvirta.....	62
9.6.3.	Jälkipesurin kierrätysvirta	62
9.6.4.	Puskurisäiliön vesi	63
9.6.5.	Prosessivesi	64
10.	JÄLKIPESURIN TIHEYSKOE	65
10.1.	TAUSTA.....	65
10.2.	TOTEUTUS	65
10.3.	TULOKSET	66
10.4.	TULOSTEN TARKASTELU	68
11.	PÄÄTELMÄT JA PARANNUSEHDOTUKSET.....	69
11.1.	JÄLKIPESURI.....	69
11.1.1.	Huuhtelusekvenssin harvennus	70
11.1.2.	Huuhteluvesien ohjaus muualle	70
11.1.3.	Syklonin lisäys prosessiin	71
11.2.	VEDET PL2:LTA PL1:LLE	71
12.	YHTEENVETO.....	72
	LÄHDELUETTELO	74
	KÄYTETYT LYHENTEET	78
	LIITELUETTELO.....	79

1. JOHDANTO

Ekokemin Riihimäen tuotantolaitoksella poltetaan kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia ongelmajätteitä korkealämpötilauuneissa noin 1100 °C lämpötilassa kahdella polttolinjalla. Molemmilla linjoilla poltossa syntyvät savukaasut puhdistetaan halogeeneista ja rikkidioksidista kahdessa peräkkäisessä absorptioon perustuvassa pesurissa kalsiumhydroksidiliuoksen avulla. Pesurien vesikiertoista poistetaan vettä jatkuvatoimisten mittausten perusteella haihdutusyksikköön, jossa jäähdytetään poltosta tulevat savukaasut noin 200 °C:een.

Työn tavoitteena on selvittää polttolinjojen 1 ja 2 (PL1 ja PL2) savukaasupesurien sekä haihdutusyksikön vesitaseet. Päämääränä on käytetyn veden määrän vähentäminen pesurien puhdistuskyvyn kärsimättä. Työssä vertaillaan nykyisiä ajotapoja laitevalmistajien antamiin suosituksiin sekä tehdään viikonpituiset koeajot molemmilla linjoilla vesitaseen selvittämiseksi. Lisäksi tehdään koeajo PL2:n jälkipesurin kierrätysvirran tiheyden kasvattamiseksi laitevalmistajan suosittelel tasolle, ja samalla tutkitaan tiheysmittarin toimintaa. Tarkoituksena on myös tarkastella pesurien kemiallisia tasapainoja ja kiintoaineen muodostumista. PL2:n jäähdytysreaktorin tukkeutumisen varalta selvitetään, pystytäänkö PL2:n vedet ajamaan PL1:lle.

2. RIKKIDIOKSIDI JA VETYKLORIDI SAVUKAASUISSA

Maankuoren rikistä huomattava osuus on sitoutuneena fossiilisiin polttoaineisiin joko orgaanisina tai epäorgaanisina yhdisteinä. Polttoaineiden rikkiyhdisteet hapettuvat poltossa rikkidioksidiksi, joka ilmakehään päästessään hapettuu edelleen rikkihapoksi. Rikkihappo kulkeutuu sateiden mukana maahan happamoittaen vesistöjä ja maaperää [1].

Fossiilisia polttoaineita käyttävät voimalaitokset ovat suurimpia rikkidioksidi-päästöjen aiheuttajia. Myös Ekokemin ongelmajätteen poltossa syntyy rikkidioksidia, sillä poltossa on mukana niin öljypitoisia kuin muitakin rikkiä sisältäviä jätteitä.

Vetykloridia syntyy poltettaessa epäorgaanisia kloridisuoloja tai orgaanisia klooriyhdisteitä kuten PVC muovia.

2.1. PÄÄSTÖJEN RAJA-ARVOT

Polttolaitoksen ilmaan johdettavien päästöjen raja-arvot on määritelty 1.6.2003 voimaan astuneessa valtioneuvoston asetuksessa jätteenpolttamisesta, jota ryhdytään soveltamaan siirtymäajan jälkeen, 29.12.2005 alkaen [2]. Rikkidioksidin ja vetykloridin kohdalla raja-arvot eivät kuitenkaan muutu edellisestä valtioneuvoston päätöksestä [3]. Taulukossa 1 on esitetty rikkidioksidin ja vetykloridin raja-arvot, joita ei saa ylittää.

Taulukko 1. Polttolaitoksen ilmaan johdettavien päästöjen SO₂- ja HCl-pitoisuuksien raja-arvot [2] sekä Ekokemin polttolinjojen (PL1 ja PL2) päästöjen SO₂- ja HCl-pitoisuuksien vuosikeskiarvot 2003 [4].

		SO ₂	HCl
lain mukaiset raja-arvot	vuorokausikeskiarvo	50 mg/m ³	10 mg/m ³
	½ tunnin keskiarvo (97 %)	50 mg/m ³	10 mg/m ³
	½ tunnin keskiarvo (100 %)	200 mg/m ³	60 mg/m ³
Ekokemillä 2003 toteutuneet	PL1, vuosikeskiarvo	11 mg/m ³	0,9 mg/m ³
	PL2, vuosikeskiarvo	5 mg/m ³	0,6 mg/m ³

Raja-arvot eivät ylity, jos

1) yksikään vuorokausikeskiarvoista ei ylitä taulukossa 1 esitettyä vuorokausikeskiarvon raja-arvoa

2) yksikään puolen tunnin keskiarvoista ei ylitä taulukon 1 alempana esitettyä ½ tunnin keskiarvon raja-arvoa (100%) tai 97 prosenttia vuoden aikana mitatuista puolen tunnin keskiarvoista ei ylitä taulukon 1 ylmepänä esitettyä ½ tunnin keskiarvon raja-arvoa (97%). [2].

Taulukosta 1 käy ilmi, että Ekokemin polttolinjojen savukaasupäästöjen SO₂- ja HCl-pitoisuudet olivat vuonna 2003 hyvin alhaisella tasolla verrattuna raja-arvoihin.

3. RIKKIDIOKSIDIN POISTOTEKNIKOISTA

Hiukkasten poistaminen savukaasuista tapahtuu pääasiassa fysikaalisten erotusmenetelmien kuten syklonien, suodattimien ja sähkösuodattimien avulla. Myös haihtuvien orgaanisten yhdisteiden poistotekniikat ovat luonteeltaan fysikaalisia. Rikin oksideita ei sen sijaan voida taloudellisesti erottaa fysikaalisilla menetelmillä tai tehdä polttamalla vaarattomiksi vaan ne on erotettava kemiallisesti. [5].

Rikkidioksidin poistamiseen savukaasusta on kehitetty kymmeniä eri tekniikoita. Näistä kuitenkin vain harvat ovat saavuttaneet merkittävän markkina-aseman. Prosesseja voidaan luokitella eri tavoin mm. käytettävien apuaineiden tai syntyvän tuotteen perusteella. Eräs hyvin yleinen jako on esitetty jäljessä:

- märkäprosessit
- puolikuivat prosessit
- kuivat prosessit

Erotusprosessin valintaan vaikuttaa oleellisesti haluttu savukaasun puhtaus. Esimerkiksi monet puolikuivat prosessit kykenevät ainoastaan 90 – 95 % rikkidioksidin poistotehokkuuteen kun taas märkäpesureilla saavutetaan vastaavasti 98 %. Myös puhdistettavan savukaasun määrä ja rikkidioksidipitoisuus, prosessin hankinta- ja käyttökulut sekä sivutuotteiden taloudellinen arvo vaihtelevat prosessien kesken. Jotkin prosessit on kehitetty samalla poistamaan myös typen oksideja [6].

Jos rikkidioksidia on paljon savukaasussa voidaan se ottaa talteen rikkihappona. Yleensä puhdistettavan savukaasun pitoisuudet ovat kuitenkin 0,1 prosentin luokkaa, jolloin yleisin SO₂-päästöjen vähennyskeino on savukaasun peseminen [5].

3.1. MÄRKÄPROSESSIT

Märkäpesurit, eli skrubberit, perustuvat rikkidioksidin absorptioon sopivaan liuottimeen. Prosessivaihtoehtoja on lukuisia; liuottimena voidaan käyttää rikkihappoa, amiineja, eettereitä, vettä, alkalimetalli-, ammonium-, alumiini- tai rautayhdisteitä. Yleisimmin märkäpesurit kuitenkin perustuvat rikkidioksidin absorptioon kalsiumhydroksidi- tai kalsiumkarbonaattiliuokseen [6].

3.1.1. Kalkkiprosessit

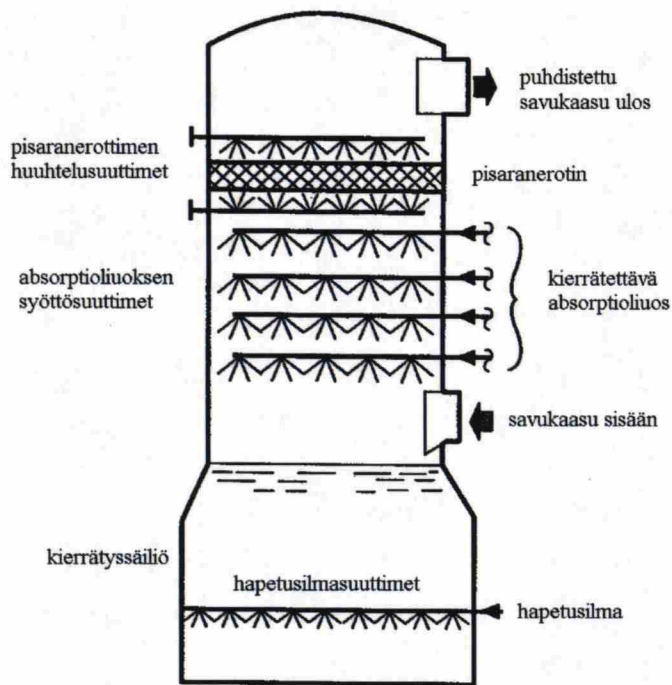
Kalkkiprosessi on nykyisin yleisin menetelmä voimalaitosten savukaasujen märkäpesussa. Liuottimista kalsiumkarbonaatti on kalsiumhydroksidia yleisemmin käytetty. Prosessin on alun perin kehittänyt vuonna 1909 brittiläinen Eschellman, joka patentoi menetelmän pasutusuunikaasujen puhdistuksena kalsiumhydroksidiliuoksella. Ensimmäinen kaupallinen kalkkiprosessi otettiin käyttöön 1931 Lontoossa, jossa voimalaitoksen savukaasut puhdistettiin Thames'n vedellä, johon oli lisätty hiukan kalkkilietettä. Pesuveden kierrätystä ei oltu järjestetty. Ensimmäinen kiertokalkkisysteemi, joka otettiin 30-luvun lopulla käyttöön, oli toimintaperiaatteeltaan samanlainen kuin modernit kalkkiprosessit. [6]. Yhdysvalloissa ja Japanissa kehitettiin 1960-luvun loppuun mennessä useita eri kalkkiprosessivaihtoehtoja. Useimmissa oli kuitenkin ongelmana kiintoaineen kertyminen pesurin sisälle ja pisaranerottimiin. [7].

Luvussa 4 käsitellään tarkemmin kalkkiprosessien kemialla ja mm. tähän liittyviä kiintoaineongelmia.

3.1.2. Laitetyyppejä

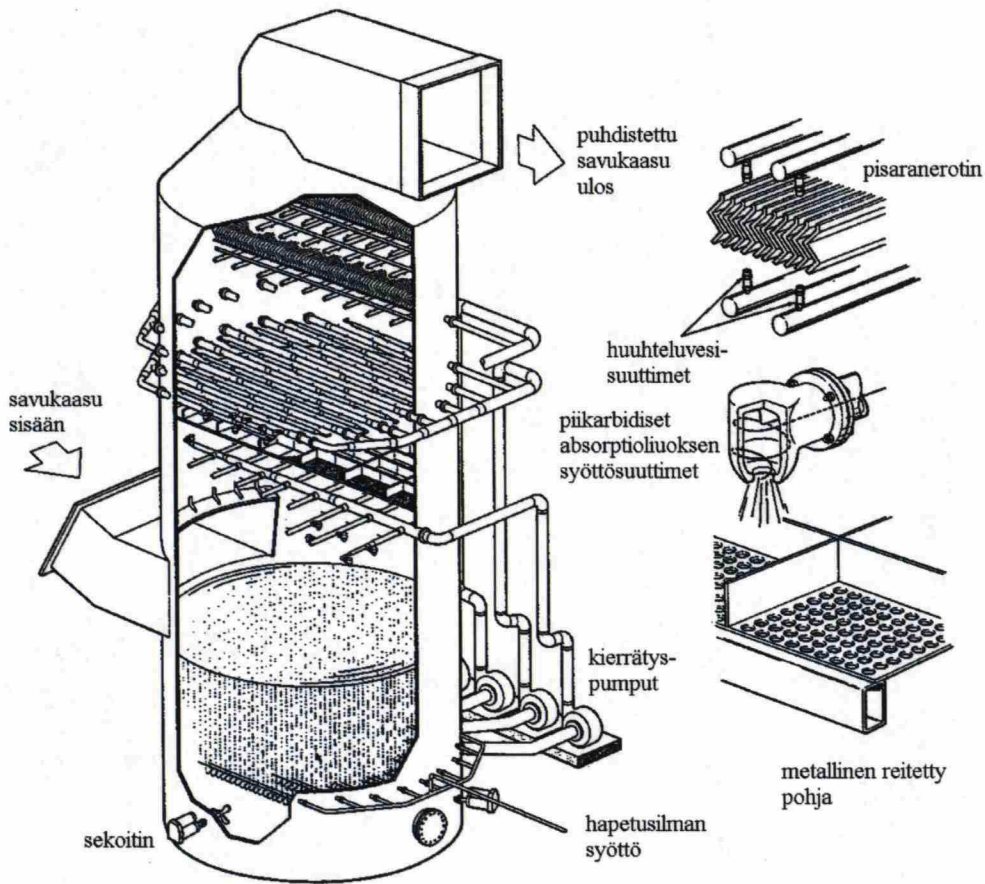
Märkäpesurit ovat laitetypiltään nykyisin useimmiten joko tavallisia sumutinabsorbereja tai pohjakolonneja. Täytekappalekolonnit ovat harvinaisempia, ja nykyisin venturipesut ja liikkuvapetiratkaisut ovat vieläkin harvinaisempia. Kuvassa 1 on esitetty tavallisen sumutinabsorberin rakenne ja toiminta yhdysvaltalaisen The General Electric Environmental Services Inc'n (GEESI) prosessin mukaan. [6].

Puhdistettava savukaasu kulkee alhaalta ylös. Kierrätetty pesuliuos sumutetaan nelitasoisten suutinrivistöjen avulla savukaasuvirtaan. Kolonnin yläosassa savukaasu kulkee pisaranerotimen läpi, josta pisarat ja huuhteluvedet valuvat takaisin kolonniin. Absorboituneen rikkidioksidin reaktio kalsiumhydroksidin kanssa ja sulfiittien hapettuminen sulfaateiksi tapahtuu kolonnin pohjalla olevassa altaassa, jonne johdetaan hapetusilmaa.



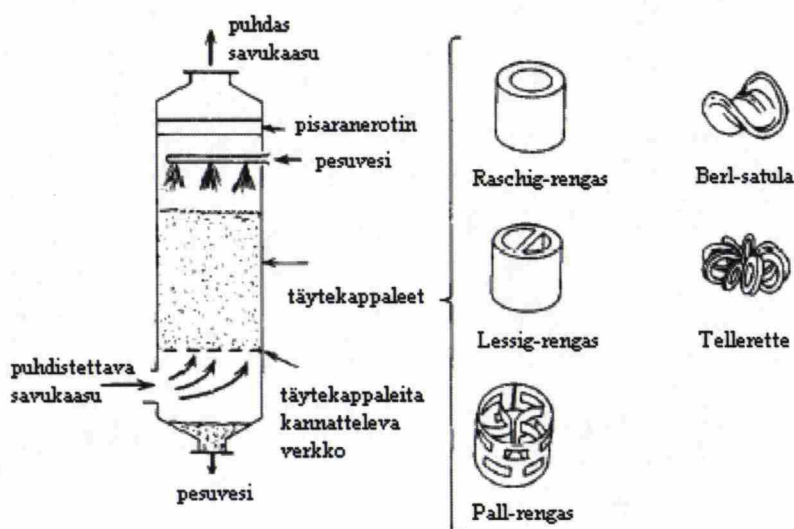
Kuva 1. GEESI:n kalkkiprosessiin perustuva sumutinabsorberi, joka toimii pakotetulla hapetuksella. [6].

Kuvassa 2 on esitetty Babcock and Wilcox'n prosessin pohjakolonnin rakenne.



Kuva 2. Pohjakolonnin rakenne Babcock and Wilcox'n prosessin mukaan [6].

Kuvassa 3 on esitetty täytekappalekolonni, joka toimii myös vastavirtaperiaatteella. Absorptiovyöhyke on täytetty mahdollisimman suuren absorptiopinta-alan aikaansaamiseksi täytekappaleilla. Kuvassa 3 on myös esitetty erilaisten täytekappaleiden malleja.



Kuva 3. Täytekappalekolonni ja erilaisia täytekappaleita [8].

3.2. PUOLIKUIVAT PROSESSIT

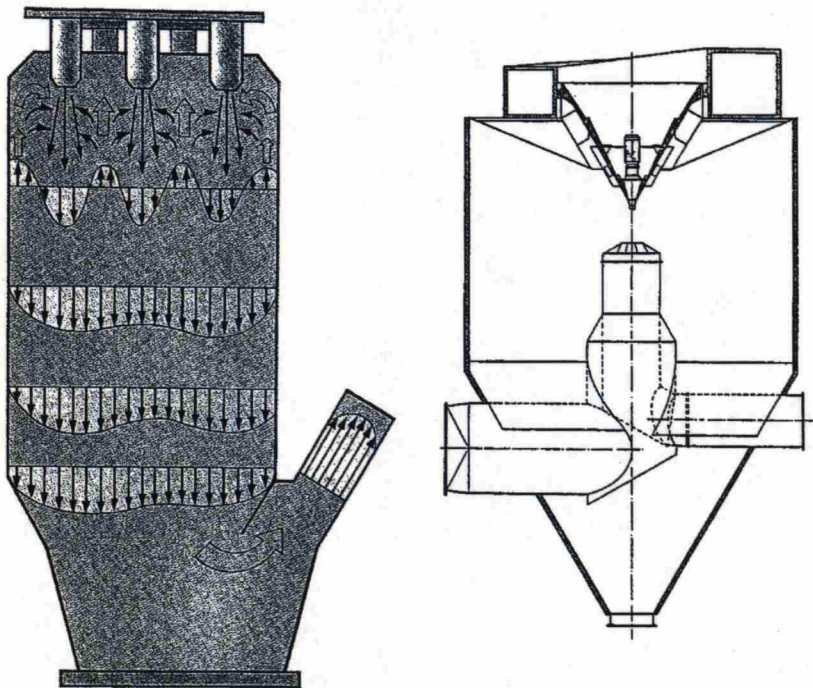
Puolikuivaan tekniikkaan perustuvat sumutuskuivaimet tulivat Yhdysvalloissa markkinoille 1970-luvun lopulla. Niitä on käytetty erityisesti jätteenpolttolaitosten savukaasujen puhdistukseen. Esimerkiksi Yhdysvalloissa vuoteen 1992 mennessä käyttöönotetuista sumutuskuivaimista yli puolet asennettiin jätteenpolttolaitoksiin. [6].

Sumutuskuivaimissa rikkidioksidi absorboidaan sumutettuihin kalsiumhydroksidi- tai natriumkarbonaattilietepisaroihin. Ero märkäprosessiin tulee siitä, että savukaasu kuivaa reaktorissa syntyvän tuotteen, josta osa otetaan kuivana talteen reaktorin pohjalta. Osa tuotteesta poistuu savukaasun mukana ja poistetaan pölynerottimilla. Rikkidioksidin reagoitua kalsiumhydroksidin tai natriumkarbonaatin kanssa tapahtuu itse sumutuskuivainreaktorin lisäksi myös pölynerottimella ja näitä yhdistävässä linjassa. [6]. Pölynerottimelta erottuvan tuotteen kierätyks lieteraktorin kautta takaisin prosessiin parantaa erotusprosessiin rikkidioksidin poistotehokkuutta ja kalkin käyttöhyötysuhdetta [1].

Tyypillinen rikkidioksidin poistotehokkuus on 80 % käytettäessä kalsiumhydroksidilietettä, jossa on 80 % stoikiometrinen ylimäärä kalsiumia [7]. Natriumkarbonaatilla päästään jo pienemmällä ylimäärällä 98 % poistotehokkuuteen [6]. Kaasun suhteellisella kosteudella on huomattava merkitys puhdistustehokkuuteen kun taas lämpötilalla ja rikkidioksidin konsentraatiolla on vain vähäinen vaikutus [9].

3.2.1. Laitetyypit

Puolikuivissa prosesseissa on pääasiallisesti käytössä kaksi eri menetelmää kalkkilietteen sumuttamiseksi absorptioreaktoriin. Sumutuksessa käytetään joko paineilma- ja höyryhajoitteisia suuttimia, jotka on kehittänyt Fläkt tai Niron pyörivää mekaanista hajoitinta. Kuvassa 4 on esitetty molemmat laitetypit.



Kuva 4. Puolikuivan prosessin laitetypit Fläkt (vasemmalla) ja Niro. [1].

3.3. KUIVAT PROSESSIT

Rikkidioksidi voidaan poistaa savukaasusta ilman absorptioa liuottimeen. Kuivissa prosesseissa on monia etuja verrattuna märkäprosesseihin, sillä tällöin säästetään mm. vesien käsittelyltä ja savukaasun jäähtykseltä. Rikkidioksidi voidaan saattaa reagoimaan esimerkiksi kiinteän kalsiumoksidin, kalsiumkarbonaatin, natriumkarbonaatin tai metallioksidin kanssa. Prosessit voidaan edelleen luokitella käytettävän apuaineen regeneroitavuuden perusteella. Regeneroitavat apuaineet kuten metellioksidit ovat tyypillisesti tavallista kalliimpia.

Alun perin Tampellan ja nykyisin espoolaisen Pocotecin omistuksessa [10] oleva Lifac prosessi on yksi esimerkki kuivasta kalkkiprosessista, jossa käytettävää apuainetta ei regeneroida. Siinä hienoa kalkkikivijauhetta syötetään suoraan kattilan tulipesään, jossa se hajoaa kalsiumoksidiksi, joka reagoi rikkidioksidin kanssa. Kattilan jälkeen savukaasuvirtaan suihkutetaan vettä kalkin aktivoimiseksi kalsiumhydroksidiksi, joka edelleen reagoi jäljelle jääneen rikkidioksidin kanssa. Prosessilla päästään 80 % erotustehokkuuteen. [6].

Eräs menetelmä rikkidioksidin poistamiseksi on savukaasun säteilyttäminen elektronisuihkulla. Tällöin muodostuu vapaita radikaaleja, jotka hapettavat rikkidioksidin rikkiatrioksidiksi, joka edelleen reagoi rikkihapoksi. Samalla saadaan poistettua myös typenoksideita.

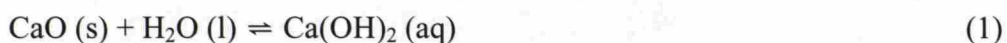
Myös katalyyttisessä adsorptiossa rikkidioksidi hapetetaan rikkiatrioksidiksi, josta valmistetaan rikkihappoa. Samalla typenoksidit pyritään pelkistämään esimerkiksi ammoniakkin avulla typeksi. Adsorbentteina prosessissa käytetään useimmiten aktiivihiiltä, aluminaatteja tai synteettisiä zeoliitteja. [1].

4. KALKKIPROSESSIEN KEMIAA

Tässä luvussa tarkastellaan lähemmin edellä esitellyistä rikkidioksidin poistotekniikoista nimenomaan märkäkalkkiprosessia: siinä käytettäviä aineita, kemiallisia tasapainoja ja niihin vaikuttavia tekijöitä sekä kiintoaineiden muodostumista. Tarkasteltavaksi on valittu nimenomaan märkäkalkkiprosessi, sillä Ekokemin rikkidioksidin poistoprosessi perustuu kyseiseen tekniikkaan. Lisäksi märkäkalkkimenetelmä on nykyisin voimalaitoksien savukaasunpuhdistuksessa yleisimmin käytetty rikkidioksidin poistotekniikka [6].

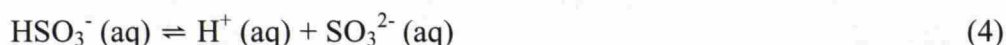
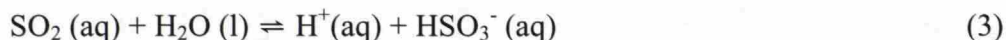
4.1. KALSIUMOKSIDI VS. KALSIUMKARBONAATTI

Kalkkiprosessissa voidaan käyttää kalsiumin lähteenä joko kalsiumkarbonaattia eli kalkkikiveä tai kalsiumoksidia eli poltettua kalkkia. Kalsiumkarbonaatti on kalsiumoksidia yleisemmin käytetty edullisemman hintansa vuoksi. Kalsiumoksidi sisältää kuitenkin -karbonaattia enemmän kalsiumia massayksikköä kohden, joten sillä on pienemmät kuljetus- ja varastointikustannukset. Lisäksi kalsiumoksidi on -karbonaattia reaktiivisempaa eli liukenee paremmin veteen, jolloin sitä riittää pienempi määrä saman erotusasteen aikaansaamiseksi. Kalsiumoksidin käyttö verrattuna kalsiumkarbonaattiin mahdollistaa prosessin operoinnin korkeammassa pH-arvossa ja matalammalla nesteen ja kaasun suhteella, jolloin laitteet ovat kooltaan pienempiä [6]. Kalsiumoksidi liuotetaan veteen, jolloin saadaan kalsiumhydroksidiliuosta reaktioyhtälön 1 mukaisesti.



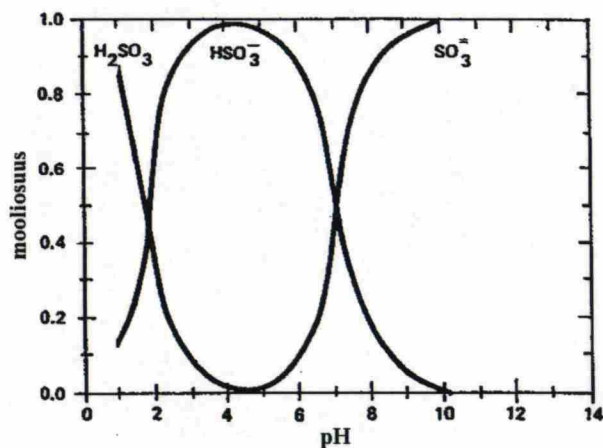
4.2. RIKKIDIOKSIDIN ABSORPTIO

Rikkidioksidi liukenee savukaasusta pesuveteen ja dissosioituu vedessä sulfiitiksi ja vetysulfiitiksi reaktioiden 2 – 4 mukaisesti.



Reaktiot ovat tasapainoreaktioita, joten niiden mukaisesti rikkidioksidin absorptiota veteen voidaan lisätä poistamalla pesuliuoksesta vetyioneja tai vähentämällä sulfiitti- tai vetysulfiittikonsentraatiota. Kalsiumhydroksidin lisääminen liuokseen kuluttaa molempia ioneja parantaen rikkidioksidin liukoisuutta veteen. Rikkidioksidin absorption kannalta pesuliuoksen korkea pH on siis edullinen.

Reaktiossa 4 esitetty vetysulfiitin ja sulfiitin välinen tasapaino riippuu liuoksen pH-arvosta kuvan 5 mukaisesti. Kyseinen tasapaino on oleellinen jäljempänä tarkasteltavan hapetuksen kannalta, sillä vetysulfiitit hapettuvat sulfiitteja helpommin sulfaateiksi [11].

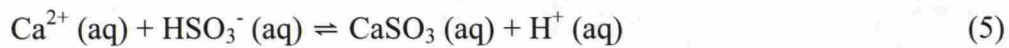


Kuva 5. Sulfiitin ja vetysulfiitin välinen tasapaino pH:n funktiona [6].

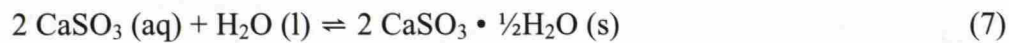
4.3. HAPETUS

Tässä luvussa käsitellään hapetusta, mikä on märkäkalkkiprosessien yleisin menetelmä kiintoaineongelmien poistamiseksi. Varsinaisia ongelmia ja muita vaihtoehtoja niiden poistamiseksi on käsitelty luvussa 3.5.

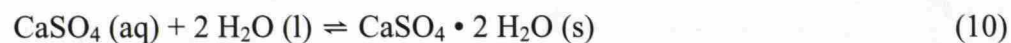
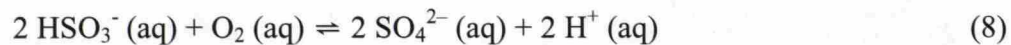
Kalsiumionien reagointi vetysulfiittien ja sulfiittien kanssa tapahtuu kuten yhtälöissä 5 ja 6.



Liukoinen kalsiumsulfiitti muodostaa reaktion 7 mukaisesti veden kanssa niukka-liukoista kalsiumsulfiittihydraattia, [6] jonka kiderakenne on pieni ja litteä, joten se ei sovellu yhtä hyvin maantäyteaineeksi kuin kalsiumsulfaattihydraatti [5].



Yhtälöiden 8 - 10 mukaisesti veteen liuennut happi hapettaa osan vetysulfiiteista sulfaateiksi, jotka edelleen muodostavat kalsiumsulfaattidihydraattia eli kipsiä.



Rikkidioksidin aineensiirto kaasusta nesteeseen on reaktionopeuksia rajoittava tekijä. Myös hapen siirtyminen kaasusta nesteeseen on hidasta.

Rikkidioksidin poistotehokkuus on yleensä matalampi savukaasun suurilla rikkidioksidipitoisuuksilla, sillä tällöin veteen liuennut rikkidioksidi kuluttaa kalsiumioneja ja samalla nostaa H^+ -konsentraatiota vetysulfiittien hapettuessa sulfaateiksi yhtälön 8 mukaisesti. Liuoksen pH:n laskiessa reaktion 3 tasapaino siirtyy vasemmalle, jolloin vastaavasti vähemmän rikkidioksidia absorboituu nesteeseen. [6].

Vetysulfiitin hapettumisen reaktionopeuteen vaikuttavia tekijöitä ovat pH:n ja vetysulfiitin - sekä hapen konsentraation lisäksi lämpötila ja katalyyttinä toimivien komponenttien kuten koboltin, kuparin ja mangaanin pitoisuudet. Hapetusreaktion inhibiittoreina toimivat alkoholit, fenolit ja hydrokinonit. [12].

Prisciando et al. mukaan kloridisuolojen läsnäolo hidastaa kalsiumsulfaattikiteiden muodostumisnopeutta [13].

4.4. KÄYTETTÄVÄT APUAINEET

Kuten jo edellä todettiin, käytetään kalkkiprosessien pesulietteessä joko kalsiumhydroksidia tai kalsiumkarbonaattia, joista jälkimmäinen on yleisemmin käytetty. Kalsiumoksidilla, jonka on seassa noin 5 % magnesiumoksidia, saavutetaan parempi rikkidioksidin poistoaste vähemmällä liuotinmäärällä. Kalsiumoksidin tavoin magnesiumoksidi reagoi veden kanssa muodostaen magnesiumhydroksidia, joka edelleen reagoi sulfiitti- ja vetysulfiitti-ionien kanssa muodostaen magnesiumsulfiittia. Kyseinen magnesiumsuola liukenee taulukon 2 mukaan huomattavasti paremmin veteen kuin vastaava kalsiumsuola, joten käytettäessä magnesiumoksidia pystytään sitomaan enemmän liukoisessa muodossa olevia sulfiitti- ja vetysulfiitti-ioneja. Tämä parantaa rikkidioksidin absorptiota kaasusta nesteeseen kuten yhtälöitä 2 – 4 tarkastelemalla käy ilmi. [6].

Pesuliuksen puskurointiin käytetään heikkoja orgaanisia happoja, jotka estävät pH:n alenemisen ja siten rikkidioksidin absorption vähenemisen. Puskurointiin kalsiumkarbonaattiprosesseissa tyypillisesti käytettyjä happoja ovat metaanihappo ja DBA (dibasic acid) eli glutaari-, sukkiini-, ja adipiinihapon seos. Koska DBA on kahdenarvoinen happo, on se metaanihappoa parempi puskuroija. Metaanihapon puskurointi-pH-arvo on 3,75 kun taas DBA pystyy puskuroimaan sekä pH-arvoa 4,3 että 5,5. [6].

Taulukko 2. Kalkkiprosesseissa käytettävien ja syntyvien aineiden liukoisuuksia 20 °C:iseen veteen. Liukoisuudet on ilmoitettu liuottimen massayksikköä kohden [14].

	moolimassa g/mol	liukoisuus g / kg	liukoisuus mol / g
CaCO_3	100,1	0,013	0,0013
Ca(OH)_2	74,1	1,7	0,23
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172,2	2,6	0,15
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156,2	0,04	0,0026
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	212,5	6,6	3,1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,5	272	11,0

4.5. KIINTOAINEEN SAOSTUMINEN

Rikkipesurissa tapahtuva hallitsematon kalsiumsuolojen kiteytyminen aiheuttaa laitteiden sisäpinnoille kertyvää vaikeasti irrotettavaa kerrostumaa. Tällöin kalsiumsulfaattidihydraatti kiteet liittyvät yhteen hapettumattomien kalsiumsulfiittikiteiden kanssa aiheuttaen samalla ongelmia myös lopputuotteen kuivaamisessa. [15]. Tämä on ollut pitkään teollisten kalkkiprosessien ongelmana, mutta nykyisellä prosessitietämyksellä sen estämiseksi on kehitetty eri menetelmiä. [5].

Kiteytymisen hallitsemiseksi pesuliuoksen sulfiitit voidaan hapettaa sulfaateiksi johtamalla liuokseen ilmaa. Luvussa 3.3 on esitetty hapetuksessa tapahtuvat reaktiot. Samalla kun pesuliuoksessa ylläpidetään riittävää kalsiumsulfaattikiteiden määrää ja kierrätetään liuosta, pystytään kiintoaineen muodostuminen laitteiden sisäpinnoille minimoimaan. [6]. Tällöin kalsiumsulfaatista ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) muodostuu rakenteeltaan sellaisia siemenkiteitä, jotka minimoivat kiintoaineen kertymisen laitteiden pinnoille ja tekevät samalla lopputuotteesta helposti kuivattavaa. Hapetuksen ohessa syntyvät epätoivottavat kalsiumsulfiittikiteet ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) ovat rakenteeltaan litteitä, minkä vuoksi ne muodostavat erittäin kovaa kerrostumaa laitteiden sisäpuolella ja hankaloittavat lopputuotteen kuivaamista. [15]. Ha-

petuksen onnistumisen kannalta tehokas sekoitus ja riittävä happiylimäärä ovat oleellisia tekijöitä. [16].

Vaihtoehtoisesti kiintoaineen kerääntymistä laitteiden pinnoille voidaan ehkäistä estämällä sulfiittien hapettumista sulfaateiksi. Yleisimmin käytetty pesuliuokseen lisättävä hapettumisenestoaine on tiosulfaattia. [6]. Kun hapettumista estetään, syntyy rakenteeltaan suurempia kalsiumsulfiittikiteitä kuin hapetuksen ohessa muodostuvat. Nämä suuret kalsiumsulfiittikiteet ovat prosessin kannalta toivottavia, sillä ne aikaansaavat lopputuotteen suhteellisen pienen kosteuspitoisuuden. [15].

Kipsin muodostumista voidaan ehkäistä myös käyttämällä apuaineita, jotka muuttavat konsentraatiota, jossa kalsiumsulfaattikiteiden muodostuminen alkaa. Prosessista on kehitetty vain yksi kaupallinen versio. [6].

Lopputuotteena syntyvän kalsiumsulfaatin lujuuden ja sitä kautta jatkokäyttömahdollisuuksien kannalta oleellista on ymmärtää kalsiumsulfaatin kiderakenne. Kiderakenteen muodostuminen riippuu mm. paineesta, lämpötilasta ja muista prosessiparametreista. Kalsiumsulfaatti voi esiintyä dihydraatin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ohella myös hemihydraattina ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), jota tosin muodostuu vain kiteytymisen tapahtuessa korkeammassa kuin $130\text{ }^\circ\text{C}$:en lämpötilassa. Valimbe et al. tutki lämpötilan ($30 - 190\text{ }^\circ\text{C}$) ja vesipitoisuuden (veden ja kiintoaineen suhde vaihteli $0,2 - 0,6$) vaikutusta kalsiumsulfaatin kiteytymiseen $24,2\text{ MPa}$:n paineessa. Hän havaitsi alhaisilla vesipitoisuuksilla ja lämpötiloilla syntyvän kiderakenteeltaan suurempaa ja suorakulmaisempaa kalsiumsulfaattia kuin korkeilla vesipitoisuuksilla ja lämpötiloilla. [17].

4.6. PUHDISTUSTEHOKKUUDEN OSATEKIJÖITÄ

Koska kalkkiprosessi on hyvin yleinen ja laajalti käytössä, on siitä tehty lukuisia tutkimuksia kustannusten ja puhdistustehokkuuden optimoimiseksi. Warych et al. esittää eri muuttujien vaikutusta kalsiumkarbonaatilla toimivan rikkidioksidin märkäpesurin puhdistustehokkuuteen, mikä on esitetty taulukossa 3. Kullekin

muuttujalle on määritetty puhdistustehokkuus vaihteluvälinsä ylä- ja alarajalla muiden muuttujien saadessa arvoksi vaihteluvälinsä keskiarvon. [18].

Taulukko 3. Eri muuttujien vaikutus kalsiumkarbonaatilla toimivan rikkidioksidin märkäpesurin puhdistustehokkuuteen [18].

muuttuja	muuttujan vaihteluväli	tehokkuuden vaihteluväli (%)	tehokkuuden vaihtelu (%-yks)
h (m)	6...18	66,5...99,7	33,4
c _{Mg} (kmol/m ³)	0,03...0,13	66,4...95,0	30,1
L/G (dm ³ /m ³)	8...15	68,3...97,7	30,1
d _p (µm)	2000...3000	74,5...99,3	25,0
c _{SO2} (ppm)	1500...5000	73,4...97,0	24,3
c _{Cl} (kmol/m ³)	0,1...0,3	83,6...93,4	10,5
v _g (m/s)	2...4	90,0...98,9	8,9
pH	5,2...5,8	86,4...93,5	7,6

- missä
- h

=

absorptiovyöhykkeen korkeus
- c_{Mg}

=

magnesiumkonsentraatio
- L/G

=

käytetyn liuottimen suhde puhdistettavaan savukaasun
- d_p

=

pisaran halkaisija
- c_{SO2}

=

puhdistettavan savukaasun rikkidioksidikonsentraatio
- c_{Cl}

=

kloridikonsentraatio
- v_g

=

kaasun nopeus

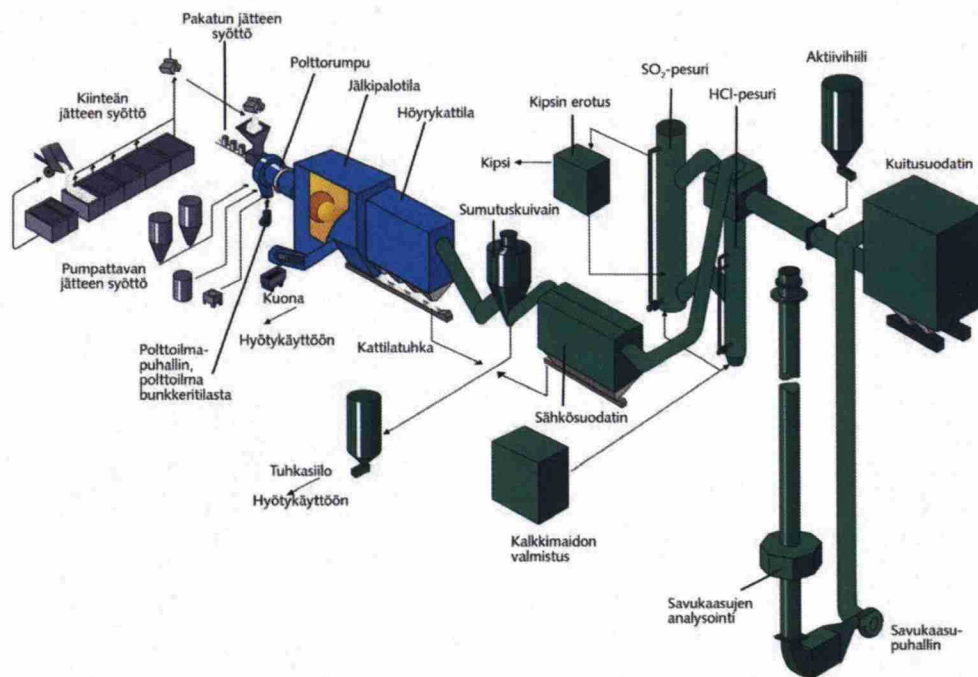
Taulukon 3 perusteella suurin vaikutus pesurin puhdistuskykyyn on absorptiovyöhykkeen korkeudella, pisarakoolla ja L/G-arvolla, jotka kaikki vaikuttavat reaktionopeuksia rajoittavaan rikkidioksidin aineensiirtoon kaasusta nesteeseen. Pienin vaikutus puolestaan näyttää olevan liuoksen pH:lla, kloridikonsentraatiolla ja kaasun nopeudella. [18]. Koska puhdistustehokkuus riippuu muuttujille valituista vaihteluväleistä näyttävät taulukon 3 tulokset vain yleisen riippuvuuden muuttujien ja puhdistustehokkuuden välillä.

Zheng et al. puolestaan tutki puolikuivasta rikkidioksidin poistoprosessista saatavan lopputuotteen, SDAP:n (Spray dry absorption product), käytön vaikutusta

märkäkalkkiprosessin puhdistustehokkuuteen. SDAP muodostui lähinnä kalsiumsulfiitista ja kalsiumsulfaatista sekä reagoimattomasta kalsiumhydroksidista. Puhdistustehokkuus oli sitä parempi mitä enemmän pesulietteeseen lisättiin SDAP:tä. Suurin SDAP:n määrä, joka ei aiheuttanut yhtään putkien tukkeutumista, oli 300 g/l. Lisäksi hän havaitsi pesuliuoksen kloridikonsentraation parantavan puhdistustehokkuutta, mutta samalla lisäävän reagoimattoman kalkin osuutta lopputuotteessa. [19].

5. EKOKEMIN POLTTOLINJAT

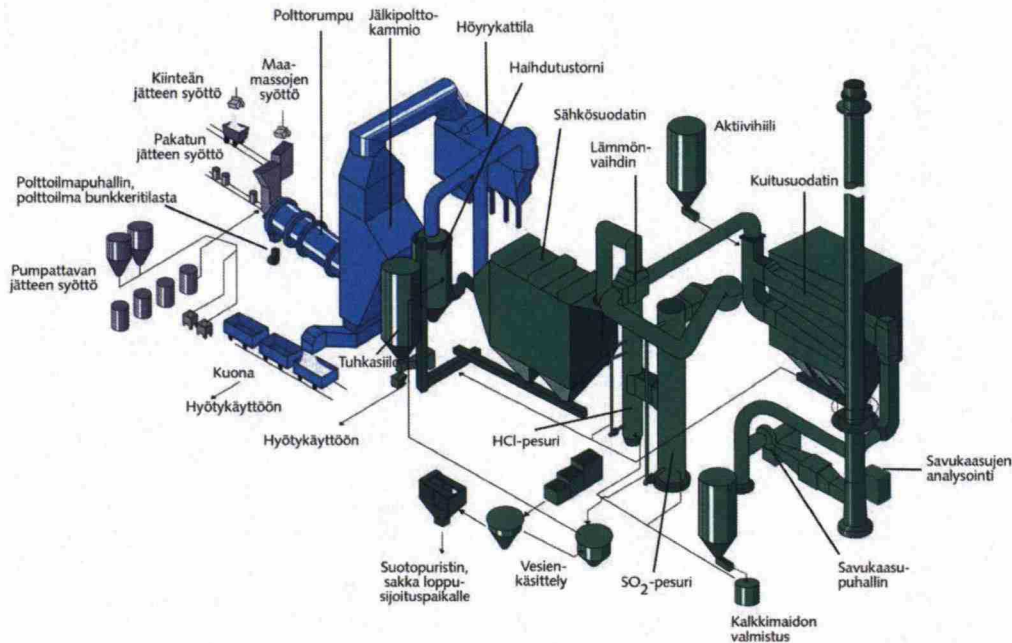
Ekokemin kahdella korkealämpötilapolttolinjalla käsitellään yhteensä noin 90 000 t / a nestemäisiä, kiinteitä ja kaasumaisia ongelmajätteitä. Varsinainen poltto tapahtuu pituudeltaan noin 12-metrisissä ja halkaisijaltaan 4-metrisissä tiilivuoratuissa rumpu-uuneissa. PL1:n ja PL2:n toiminta on esitetty kuvissa 6 ja 7. Polttolinjat ovat toimintaperiaatteiltaan hyvin toistensa kaltaiset. PL1 on rakennettu vuonna 1984, ja sen kaasunpuhdistus on uudistettu vuonna 1999. PL2 on puolestaan rakennettu vuonna 1991 [20].



Kuva 6. PL1:n periaatekaavio [20].

Kuvan 6 mukaisesti kiinteät jätteet syötetään uuniin syöttöränniä pitkin joko kahmarin avulla kiintoainebunkkerista tai suoraan tynnyreille tarkoitettua linjaa pitkin. Nestemäiset jätteet pumpataan uuniin rummun päätyseinässä olevien lanssi-

polttimien kautta. Runsas happiylimäärä, pitkä viipymäaika ja 1050 °C lämpötila varmistavat täydellisen palamisen rumpu-uunissa ja jälkipolttokammiossa, jonne voidaan syöttää myös jätevesiä. Poltossa vapautunut lämpöenergia otetaan talteen höyrykattilalla.



Kuva 7. PL2:n periaatekaavio [20].

Sumutskuivaimessa haihdutetaan pesureilta tulevaa vettä, jolloin samalla kattilan jälkeen poltossa syntyneet savukaasut jäähtyvät. Tämän jälkeen poistetaan sähkösuodattimella hiukkasia ja pölyä. Ennen HCl-pesuria savukaasu jäähdytetään SO₂-pesurilta tulevalla savukaasulla. Myötävirtaan toimivalla HCl-pesurilla poistetaan savukaasusta pääasiassa vetykloridi ja vetyfluoridi absorboimalla ne alhaisessa pH:ssa kalsiumhydroksidiliuokseen. SO₂-pesurissa savukaasu kulkee vastavirtaan pesuliuoksen kanssa. Rikkidioksidi absorboituu kaasusta nesteeseen ja reagoi edelleen kalsiumhydroksidin kanssa kipsiksi, joka erotetaan lietteestä PL1:llä kipsisentrifugilla ja PL2:lla suotopuristimella. Pesurien jälkeen savukaasusta poistetaan vielä kuitusuodattimella aktiivihiilen ja kalkin avulla dioksiinit, furaanit ja elohopea.

6. PL1:N SAVUKAASUNPUHDISTUS

Kuten edellä esiteltiin, koostuu PL1:n savukaasun puhdistus sumutuskuivaimesta, sähkösuodattimesta, HCl- ja SO₂-pesureista sekä kuitusuotimesta. Savukaasun puhdistussysteemin on toimittanut saksalainen Steinmüller. Koska tässä työssä keskitytään savukaasupesurien vesikiertoihin, tullaan jatkossa tarkastelemaan vain sumutuskuivainta ja pesureita sekä niihin liittyviä säiliöitä. Liitteessä 1 on esitetty kaavio PL1:n savukaasupesurien virroista, jotka on listattu liitteeseen 3. Liitteessä 5 on esitetty taulukko, jossa on vertailtu PL1:n ja PL2:n savukaasupesureita.

6.1. SUMUTUSKUIVAIN

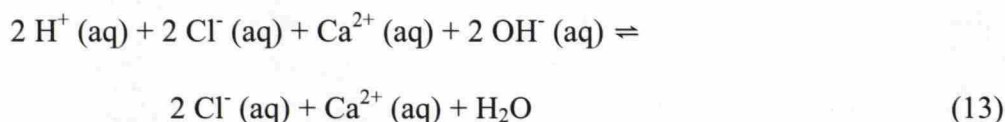
Savukaasupesureista poistettava jätevesi johdetaan neutraloinnin jälkeen haihdutettavaksi sumutuskuivaimelle, jolloin savukaasun lämpötila laskee noin 320 °C:sta 200 °C:een. Haihdutettava vesi syötetään kuivaimen yläpäässä olevan Niro'n tekniikkaan perustuvan sumutinlingon avulla, joka pyörii vakionopeudella ja hajottaa veden pieniksi pisaroiksi. Syötettävän veden määrällä pidetään kuivaimesta ulostulevan savukaasun lämpötila haluttuna.

Ennen PL1:n savukaasunpesun uudistusta käytettiin tätä nykyisin pelkästään jäähdytysreaktorina toimivaa yksikköä puolikuivaan tekniikkaan perustuvana pesurina sekä HCl:n että SO₂:n poistamiseen.

6.2. HCl-PESURI

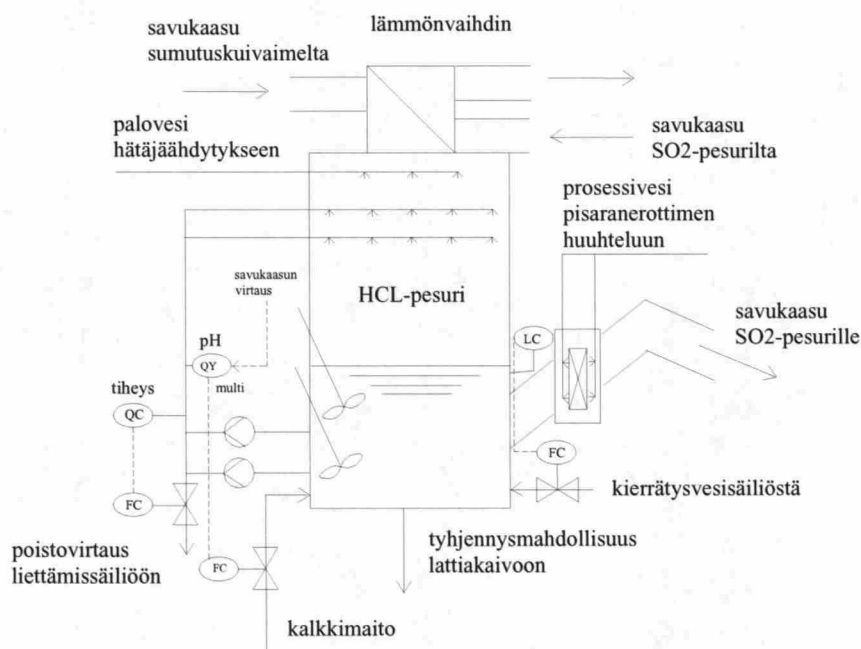
Sähkösuodattimelta HCl-pesuriin tuleva savukaasu jäähdytetään ristivirtalämmönvaihtimessa SO₂-pesurilta tulevalla savukaasulla noin 200 °C:sta 110 °C:een. Lämmönvaihtimen kylmällä puolella savukaasu lämpenee noin 65 °C:sta 120 °C:een. Jäähdytynyt savukaasu kulkee pesurin läpi ylhäältä alas. Pesuliuosta eli

15 %:sta kalsiumhydroksidiliuosta sumutetaan pieninä pisaroina kaksitasoisen suutinrivistön avulla savukaasuvirtaan, josta vetykloridi ja vetyfluoridi liukenevat kemiallisen tasapainon mukaisesti veteen. Pesuliuoksen kalsiumionit reagoivat kloridien ja fluoridien kanssa muodostaen kalsiumkloridia ja -fluoridia. Tärkeimmät vetykloridille pesurissa tapahtuvat reaktiot on esitetty yhtälöissä 11 – 13.



Myös suurin osa kaasumaisista raskasmetalliyhdisteistä poistuu HCl-pesurissa. Saostuneet epäpuhtaudet kertyvät pesurin tilavuudeltaan 15 m³:n altaaseen, joka varmistaa tarvittavan pesuliuoksen viipymäajan reaktioille. Kuvassa 8 on havainnollistettu HCl-pesurin toimintaperiaatetta.

Pesuliuosta kierrätetään ottamalla koko ajan liuosta altaan alaosasta ja johtamalla se kapasiteetiltaan 600 m³/h pumpulla takaisin suuttimiin absorptioalueelle. Kierätysvirrasta poistetaan liuosta tiheyden, joka vastaa suolakonsentraatiota, perusteella pyrkien pitämään tiheys tasolla 1 070 kg/m³. Pesuliuoksen pH pyritään pitämään kalsiumhydroksidiliuoksen avulla arvossa 0,5, sillä elohopea absorboituu parhaiten kaasufaasista mahdollisimman happamissa olosuhteissa, tällöin rikkidioksidin absorptio on vähäistä.



Kuva 8. Yksinkertaistettu periaatekuva HCl-pesurista ja sen tärkeimmistä säätöpiireistä PI-kaaviosta mukaillen [21].

HCl-pesurista poistuva savukaasu kulkee SO₂-pesurille pisanerottimen kautta. Erottunut vesi valuu takaisin HCl-pesurin säiliöön.

Poistettava pesuliuos johdetaan neutralointiyksikön liettämässäiliöön, jonne syötetään tarvittavat saostuskemikaalit ja jossa nostetaan liuoksen pH vaihteittain 9:ään. Syöttösäiliöstä liuos johdetaan sumutuskuivaimelle, jolla vesi haihtuu jäähdyttäen kattilalta tulevaa savukaasuvirtaa. [22, 23].

6.2.1. Ajaminen

Ajettaessa HCl-pesuria normaaliolosuhteissa suoritetaan seuraavat toimenpiteet automaattisesti:

- pH-mittauselektrodin huuhtelu
- kalkkilinjan huuhtelu
- pesurin pinnankorkeuden säätö

- pH-säätö
- kalkkimaitovirtauksen säätö
- tiheyden säätö

HCl-pesurin jatkuvatoimisen pH-mittauksen perusteella tapahtuu kalkkimaitosyötön hienosäätö, jolla pyritään pitämään pH arvossa 0,5. Karkeamman arvion kalkkimaidontarpeesta järjestelmä laskee stoikiometrian perusteella tulevan savukaasun määrästä ja kiinteästä erotusasteesta. Kalkkilinjan huuhtelu suoritetaan prosessivedellä. Myös pH:n mittauselektrodia huuhdellaan säännöllisesti prosessivedellä.

HCl-pesurin pinnankorkeutta säädellään automaattisesti syöttämällä pesuriin lietettä kierrätysvesisäiliöstä pesurin pinnankorkeuden perusteella. Automaattisen säädön avulla pinnankorkeus pyritään pitämään 73 % maksimista.

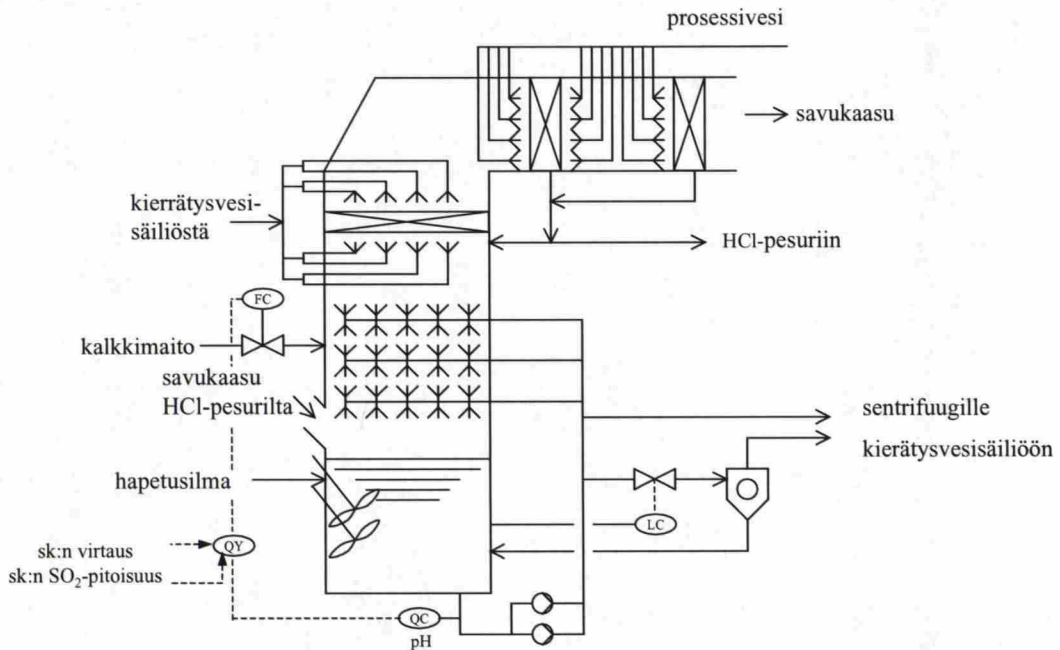
Pesulietteen poistamisen kierrätysvirrasta perusteena käytetään lietteen tiheyttä, joka pyritään pitämään arvossa $1\,073\text{ kg/m}^3$. Mikäli syöttösäiliön pinnankorkeus nousee ylärajalle, rajoitetaan HCl-pesurin poistovirtausta. [23].

6.3. SO₂-PESURI

HCl-pesurilta pisaranerotimien kautta tuleva kylläinen savukaasu johdetaan SO₂-pesuriin juuri altaan yläpuolelle. Pesuliuos suihkutetaan pesurin yläosassa olevien suuttimien avulla ja se valuu painovoiman avulla vastavirtaan savukaasuvirran suhteen pesurin altaaseen. Tällä suihkutornipesurilla on kolme päävyöhykettä: kontakti- ja suihkuvyöhyke, nestevyöhyke ja kaasuvyöhyke. Kuvassa 9 on havainnollistettu SO₂-pesurin toimintaperiaatetta.

6.3.1. Kontaktivyöhyke

Savukaasu virtaa pesurin sisään säiliön yläpuolelta ja kulkee alhaalta ylös pesurin kontaktivyöhykkeen läpi. Suihkutusvyöhyke sijaitsee kontaktivyöhykkeen yläosassa. Pesurin säiliöstä otetaan noin 10 – 12 %:sta kipsilietettä, joka pumpataan suihkutussyöhykkeen suuttimiin, jotka sumuttavat lietteen pesurin yläosaan. Kipsin lisäksi lietteessä on yhä reaktiivisia kalsiumioneja jäljellä. Kontaktivyöhykkeellä neste ja kaasu pyritään saamaan keskenään mahdollisimman hyvin sekoitetuiksi siten, että aineensiirto kaasusta nesteeseen olisi mahdollisimman hyvä. Rikkidioksidi absorboituu nesteeseen ja dissosioituu edelleen kemiallisten tasapainojen perusteella bisulfiitiksi ja sulfiitiksi. Kalsiumhydroksidi, joka lisätään pesuriin noin 12 %:sena liuoksena dissosioituu myös vedessä osittain.



Kuva 9. Yksinkertaistettu periaatekuva SO₂-pesurista ja sen tärkeimmistä säätöpiireistä PI-kaaviosta mukaillen [24].

6.3.2. Nestevyöhyke

Ylhäältä alas valuva pesuliuos kerääntyy pesurin tilavuudeltaan 80 m³:n altaaseen, jonne lisätään tuoretta kalsiumhydroksidiliuosta. Lietettä sekoitetaan jatkuvasti kahdella säiliön vastakkaisilla puolilla olevalla sekoittimella. Säiliöstä otetaan myös jatkuvasti nestettä kierrätyspumppulle, joka pumppaa nesteen takaisin pesurin suuttimille. Sekoittamisella estetään kiintoaineen kertyminen säiliöön ja toisaalta kiihdytetään sulfiittien hapettumista sulfaateiksi. Nestevyöhykkeellä muodostuu kalsiumsulfaattidihydraattia eli kipsiä, joka saostuu huonon liukoisuutensa vuoksi. Myös kalsiumsulfiittihydraattia saostuu. Pesulietettä poistetaan kierrätyslinjasta tiheyden perusteella.

6.3.3. Kaasuvyöhyke

Pesurin ylimmässä osassa savukaasu kulkee pisaranerottimien läpi. Erottuneet pisarat valuvat takaisin pesurin säiliöön. Puhdistunut savukaasu virtaa vielä kaksivaiheisen pisaranerottimen läpi, josta vedet valuvat takaisin joko SO₂- tai HCl-pesuriin. [23, 25].

6.3.4. Ajaminen

Ajettaessa SO₂-pesuria normaaliolosuhteissa suoritetaan seuraavat toimenpiteet automaattisesti:

- pH-mittauselektrodin huuhtelu
- kalkkilinjan huuhtelu
- sisäisen pisaranerottimen huuhtelu
- ulkoisen pisaranerottimen huuhtelu
- HCl-pesurin jälkeisen pisaranerottimen huuhtelu
- kalkkimaitovirtauksen säätö
- pH-säätö

- sentrifugin käynnistyminen tiheyden perusteella
- pinnankorkeuden säätö hydrosyklonilla

Pesuliuoksen pH-mittauselektrodia huuhdellaan säännöllisesti noin 1 min / h.

Kun SO₂-pesurin pinnankorkeus alittaa 35 % maksimikorkeudesta käynnistyy ulkoisen pisanerottimen ylimääräinen huuhtelu, jonka vedet johdetaan HCl-pesurin sijaan SO₂-pesuriin. Pinnankorkeuden noustessa liian suureksi esimerkiksi pisanerottimilta tulevan huuhteluveden vuoksi käynnistyy automaattisesti hydrosykloni, joka poistaa nestettä pesurin kierrätysvirrasta ottamastaan lietteestä. Alle 2 p-% kiintoainetta sisältävä neste johdetaan kierrätysvesisäiliöön ja raskaampi jae takaisin pesuriin, jolloin pesurin pinnankorkeus alentuu.

HCl-pesurin jälkeen olevaa pisanerotinta huuhdellaan prosessivedellä automaattisesti 1 – 1,5 min / h tai tarvittaessa, paineen kasvaessa liian suureksi. SO₂-pesurin sisäistä pisanerotinta huuhdellaan säännöllisin väliajoin kierrätysvedellä ja pesurin ulkoisia pisanerottimia prosessivedellä.

Tarvittaessa voidaan SO₂-pesurin säiliö tyhjentää lattiakaivon kautta tyhjennys-säiliöön. Lietettä ei kuitenkaan saa seisottaa säiliöissä tai putkissa ilman sekoitusta tai kierrätystä, sillä muutoin kipsi saostuu laitteiden pinnoille. [23].

6.4. NEUTRALOINTI

Yhdessä sumutuskuivaimen kanssa neutralointisysteemi toimii kloridien ja raskasmetallien saostusaltaana. HCl-pesurilta tuleva vetykloridihappo syötetään liettämissäiliöön, jossa muodostuu kalsiumhydroksidin kanssa kloridisuoloja. Liettämissäiliön pH pyritään säätämään 4,5:een kalsiumhydroksidin avulla. Tukkeutumien välttämiseksi lisätään myös saostumisenestoainetta. Ylivuoto liettämissäiliöstä johdetaan syöttösäiliöön, jossa lietteen pH nostetaan kalsiumhydroksidilla edelleen 9,0 – 9,5:een. Syöttösäiliöön lisätään myös raskasmetalliensaostusainetta,

joka muodostaa sulfideja. Neutraloitua lietettä johdetaan syöttösäiliöstä sumutuskuivaimen pääsäiliöön, josta ylivuoto ohjautuu takaisin syöttösäiliöön. Haihdutukseen syötettävän veden määrä riippuu sumutskuivaimesta ulostulevan savukaasun lämpötilasta, joka pyritään pitämään 195 °C:ssa. Liettämissäiliöön otettavan veden maksimivirtaus on noin 3,5 m³/h. [23]. Normaalissa ajotilanteessa pitäisi HCl-pesurin lattiakaivon ja tyhjennyssäiliön olla tyhjiä.

6.5. KIPSIN KUIVAUS

SO₂-pesurin kierrätysvirrasta poistetaan lietettä pesurissa olevan lietteen tiheyden perusteella. Steinmüllerin mukaan tiheyden noustessa arvoon 1 090 kg/m³ pitäisi poistolinjan venttiilin aueta ja sulkeutua lietteen tiheyden saavuttaessa arvon 1088 kg/m³ [23]. Nykyiset asetusarvot ovat kuitenkin Tähtisen mukaan 1 087 kg/m³ ja 1 084 kg/m³. [26]. Poistettu liete johdetaan sentrifugille, jolla muodostuu kahta eri suodosta. Täytön ja ensimmäisten kierrosten aikana muodostuva suodos palauteetaan SO₂-lattiakaivon kautta pesurille. Kipsiä huuhdellaan prosessivedellä sen kloridipitoisuuden alentamiseksi. Huuhteluvesi johdetaan lopulta kierrätysvesisäiliöön ja käytetään kierrätysvetenä. Sentrifugi toimii jaksoittain suorittaen seuraavat toimenpiteet: täyttö, kuivaus, huuhtelu, puhdistus. Kuivatun kipsin jäännöskosteus tulisi olla alle 10 %. [23]. Mikäli kierrätysvesisäiliöön ei tule tarpeeksi vettä sentrifugilta tai hydrosyklonilta otetaan sinne automaattisesti prosessivettä. [26].

6.6. PISARANEROTTIMIEN HUUHTELUT

PL1:n kaikkien pisaranerottimien huuhtelusekvenssit käynnistyvät SO₂-pesurin ylösajosekvenssin yhteydessä. Sekvenssien pituudet selvitettiin Metso Automation'n dokumenteista.

6.6.1. Pisaranerotin pesurien välissä

Pesurien välissä olevaa pisaranerotinta huuhdellaan prosessivedellä 30 sekunnin ajan siten, että huuhteluiden välissä on 14 200 sekunnin eli noin neljän tunnin tauko. Mikäli kuitenkin paine-ero pisaranerottimessa kasvaa yli 5 minuutin ajaksi yli 3 mbar:n, käynnistyy jatkuva huuhtelu kunnes paine-ero on laskenut ylärajan alapuolelle tai HCl-pesurin pinnankorkeus on noussut liian suureksi.

6.6.2. SO₂-pesurin sisäinen pisaranerotin

SO₂-pesurin sisäistä pisaranerotinta huuhdellaan kierrätysvesisäiliöstä otettavalla vedellä. Huuhtelu tapahtuu sekä erottimen ala- että yläpuolelta yhteensä neljän suutinrivistön avulla, joilla kullakin on oma kierrätysvesiventtiilinsä. Venttiilit ovat vuorotellen kukin 2 minuuttia auki, minkä jälkeen on 1 tunnin tauko. Mikäli SO₂-pesurin pinnankorkeus on kuitenkin yli 95 % maksimista, jää sisäisen pisaranerottimen huuhtelu väliin. Aikaa koko huuhtelusekvenssiin kuluu normaalitapauksessa $4 \times 2 \text{ min} + 1 \text{ h} = 1 \text{ h } 8 \text{ min}$.

6.6.3. SO₂-pesurin ulkoinen pisaranerotin

SO₂-pesurin jälkeen olevaa pisaranerotinta huuhdellaan prosessivedellä kolmen suutinrivistön avulla. Kunkin rivistön venttiili on kerrallaan auki 30 sekuntia, minkä jälkeen on 70 sekunnin tauko. Viimeisen venttiilin aukiolon jälkeen on 3 tunnin tauko, joten aikaa koko huuhtelusekvenssiin kuluu $3 \times 30 \text{ s} + 2 \times 70 \text{ s} + 3 \text{ h} = 3 \text{ h } 3 \text{ min } 50 \text{ s}$. Huuhteluvedet ohjautuvat SO₂-pesuriin, mikäli sen pinnankorkeus on alempana kuin 73 % maksimikorkeudesta. Muussa tapauksessa huuhteluvedet ohjautuvat HCl-pesuriin. Esimerkiksi, jos SO₂-pesurin liete on tiheää saattaa sentrifugi olla päällä jatkuvasti, jolloin kierrätysvesisäiliön pinta pysyy korkealla eikä sykloni käynnisty SO₂-pesurin pinnankorkeuden alentamiseksi. Tällöin huuhteluvedet siis saattavat ohjautua pitkiäkin aikoja HCl-pesuriin.

6.7. KÄYTETTÄVÄT APUAINEET

PL1:llä käytetään raskasmetallien saostamiseen Algolin toimittamaa Ladiper 167:ää, joka on kvaternäärinen ammoniumyhdiste [27]. Hapettumisenestoaineena käytetään kemikaaliyhtiö Nalcon Nalco Visco 950-N:ää, joka on etyleeniglykolia [28]. Kalkkimaidon valmistukseen käytettävä kalsiumoksidi on kauppanimieltään Nordkalk QL [29].

6.8. VESIKIERROT

PL1:n savukaasupesurien vesikierrot on esitetty liitteen 1 kaaviossa, ja virtojen tarkemmat kuvaukset on listattu liitteessä 3.

7. PL2:N SAVUKAASUNPUHDISTUS

PL2:n savukaasunpuhdistus koostuu PL1:n tapaan haihdutustornista, sähkösuodattimesta, HCl- ja SO₂-pesureista sekä kuitusuodattimesta. Savukaasunpuhdistussysteemin on toimittanut saksalainen Bischoff. Vuonna 2002 rakennettiin PL2:lle ennen haihdutustornia uusi lämmön talteenottokattila, jolla tuotetaan tulistettua höyryä poltossa syntyvällä energialla. Talteenotettua energiaa hyödynnetään Ekokemin omissa prosesseissa ja Riihimäen kaupungin alueella kaukolämpönä ja sähköinä.

PL2:n HCl-pesuria kutsutaan yleisesti ja tästä lähtien myös tässä työssä esipesuriksi, SO₂-pesuria jälkipesuriksi ja haihdutustornia jäähdytysreaktoriksi. Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan PL2:n savukaasunpuhdistuksesta lähinnä jäähdytysreaktoria ja esi- ja jälkipesuria sekä niiden vesikiertoihin liittyviä säiliöitä. Liitteessä 2 on esitetty PL2:n savukaasupesurien virroista kaavio, joka on mukailtu Bichoffin kuvasta [30]. Virrat on listattu liitteeseen 4.

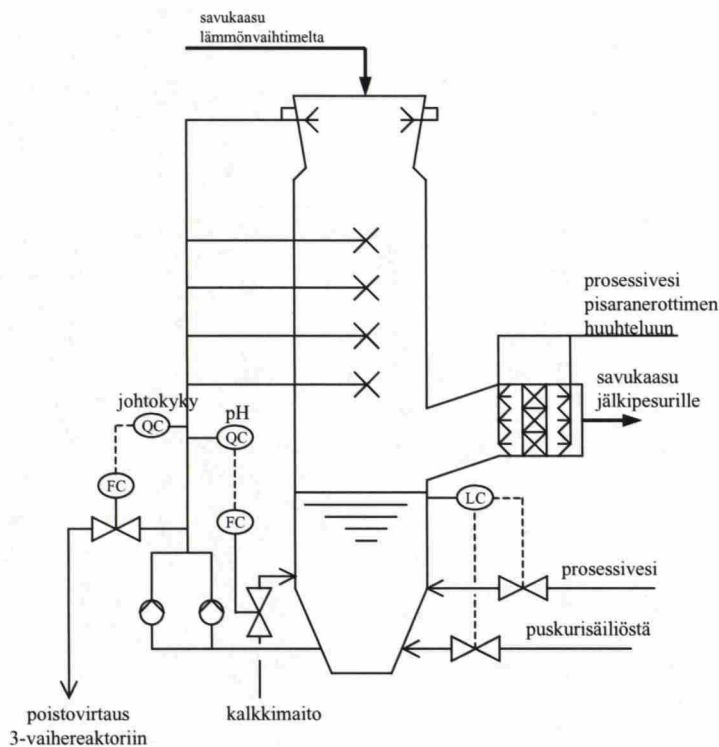
7.1. JÄÄHDYTYSREAKTORI

Jäähdytysreaktoriin tulee ylhäältä noin 270 °C:inen savukaasu höyrykattilasta. Itse reaktori koostuu sylinterimäisestä teräskuoresta, jolla on kartiomainen pohja. Savukaasuvirtaan suihkutetaan esi- ja jälkipesurien jätepesuliuosta puskurisäiliöstä kaksitiesuuttimien läpi paineilma hajoitusaineena. Reaktori on suunniteltu siten, että viipymäaika on riittävä veden haihtumiseen ja märkäpesuvaiheessa liuenneiden aineosien kuivaamiseen. Veden haihtumiseen tarvittava lämpö otetaan kuumasta savukaasusta, joka jäähtyy noin 190 °C:n lämpötilaan. Kiintoaine jää kuivina hiukkasina reaktorin kartiomaiselle pohjalle, josta se poistetaan. Loput reaktiotuotteista poistuvat savukaasun mukana, josta ne edelleen poistetaan sähkösuodattimella.

Uuden höyrykattilan asennuksen myötä jäähdytysreaktoriin tulevan savukaasun lämpötila laski noin 1000 °C:sta 270 °C:een. Samalla laskettiin myös jäähdytysreaktorilta poistuvan savukaasun lämpötilaa noin 250 °C:sta 190 °C:een. Lämpötila-ero pieneni muutoksen myötä huomattavasti, joten haihdutuskapasiteetti laski.

7.2. ESIPESURI

Esipesurin yläosassa on suihkujäähdytin, jossa savukaasu jäähdytetään pesuliuoksella, jota suihkutetaan tangentiaalisesti kuuden suuttimen avulla. Savukaasu jäähtyy noin 190 °C:sta 80 °C:een. Pesuliuosta syötetään kunkin suuttimen kautta noin 4 – 6 m³/h. Savukaasun jäähdyttäminen on välttämätöntä pesurin pintamateriaalin lämpörasituksen vähentämiseksi. Kuvassa 10 on esitetty esipesurin toimintaperiaate.



Kuva 10. Yksinkertaistettu periaatekuva esipesurista ja sen tärkeimmistä säätöpiireistä PI-kaaviosta mukaillen [31].

Absorptiovyöhykkeen suuttimet ovat neljässä tasossa jäähdytysvyöhykkeen alapuolella ja suihkuttavat pesuliuosta sekä ylös- että alaspäin. Pesuliuos virtaa myötävirtaan savukaasun suhteen. Kunkin suuttimen läpi virtaa noin $90 \text{ m}^3/\text{h}$ pesuliuosta. Vetykloridi ja vetyfluoridi absorboituvat kaasusta veteen kuten HCl-pesurissakin, ja pölyhiukkaset erottuvat kostumalla. Kaasumaisten elohopeaseosten, lähinnä HgCl_2 :n, poistamiseksi on SO_2 :n absorptiota vältettävä. Elohopea(II)kloridi nimittäin reagoi rikkihapokkeen kanssa muodostaen elohopea(I)kloridia, Hg_2Cl_2 , joka muodostaa kiinteää alkuaine-elohopeaa, joka kulkeutuu savukaasun mukana. Pesuliuoksen pH-arvo ei SO_2 :n absorption estämiseksi saa ylittää 2,5. Alarajana pH-arvolle on korroosion vuoksi 0,5. Pesuliuoksen pH-arvoa säädellään kalkkimaidon avulla. Liuos kerääntyy pesurin kaukaloon, joka on tilavuudeltaan noin 17 m^3 . Kaukalon alaosa otettavaa pesuliuosta kierrätetään jatkuvasti kapasiteettiltaan $400 \text{ m}^3/\text{h}$ kierrätyspumpulla. Osa pesuliuoksesta poistetaan kierrätysvirrasta kolmivaihereaktoriin, jottei liuoksen suolapitoisuus nousisi liian suureksi aiheuttaen materiaalien korroosiota. Suolakonsentraatiota seurataan liuoksen johtokyvyn avulla, joka ei saisi ylittää 80 mS/cm , joka vastaa 65 g/l suolapitoisuutta. [30].

7.2.1. Ajaminen

Esipesurin kierrätysvirrasta poistetaan nestettä automaattisesti kolmivaihereaktorin ensimmäiseen osaan. Poistoa ohjaa nesteen johtokyky, jonka arvon 160 mS/cm pitäisi vastata 200 g/l suolakonsentraatiota. Asetusarvo tulee pitää arvossa 100 mS/cm . Häiriötilanteessa voidaan poistovirtauksen ohjaus suorittaa käsisäädöllä, mutta vasta kun lietteen johtokyky ylittää arvon 120 mS/cm . Poistovirtauksen arvoksi pitäisi tällöin riittää $0,2 \text{ m}^3/\text{h}$. [30]. Pesuriin otetaan automaattisesti ensisijaisesti kierrätysvettä puskurisäiliön ja haihdutusreaktorin välisestä linjasta ja toissijaisesti prosessivettä pesurin pinnankorkeuden perusteella. Kierrätysvedellä on siis pystytty osittain korvaamaan prosessiveden syöttö esipesuriin. [26].

Pesuliuoksen pH-arvo esipesurissa tulee olla välillä 1,0 – 1,5. Säättäminen suoritetaan kalkkimaitovirtauksen avulla. [30]. Tähtisen mukaan PL1:n ja PL2:n HCl- ja esipesurin erilaiset pH-arvot johtuvat kapasiteettieroista. PL1:n HCl-pesuria

ajetaan pH-arvolla 0,5 pesurin kapasiteetin ollessa noin 77 000 m³/h (NTP:ssä) kuivaa savukaasua, kun PL2:n esipesurin vastaavat arvot ovat 1,5 ja 26 000 m³/h. [26]. Säynäjäkangas puolestaan arveli, että PL1:n HCl-pesurilla olisi mahdollista valmistaa pienin prosessimuutoksin suolahappoa, minkä vuoksi pesuria ajetaan alemmassa pH-arvossa kuin PL2:n esipesuria. [32].

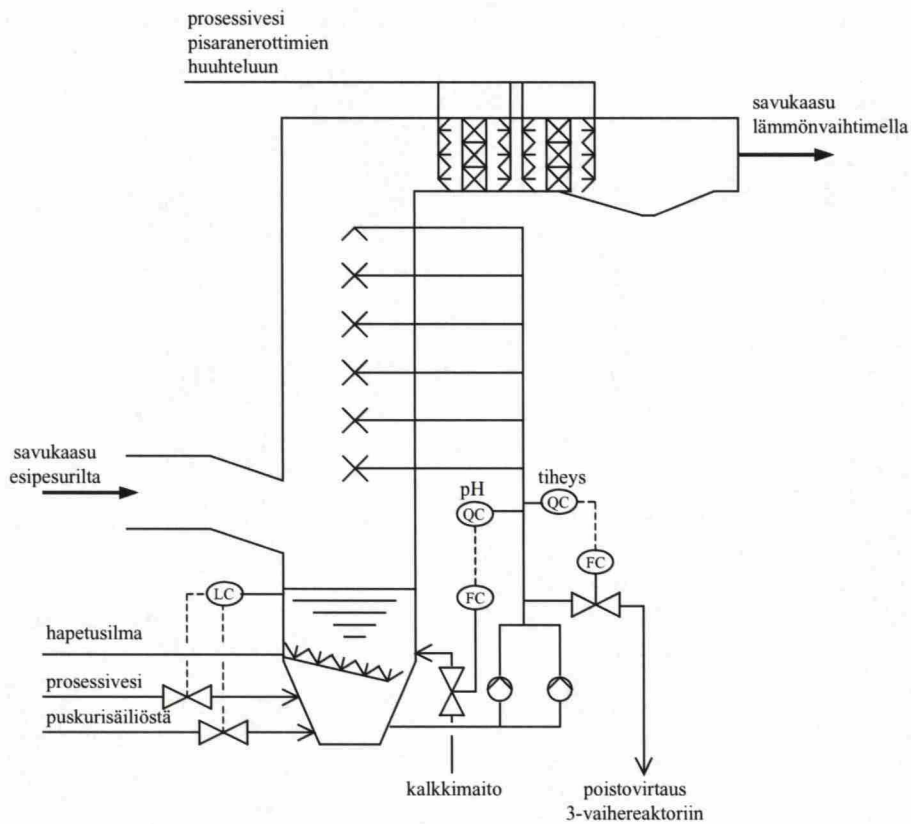
7.3. JÄLKIPESURI

Jälkipesuri on toiminnaltaan hyvin PL1:n SO₂-pesurin kaltainen. Savukaasu kulkee vastavirtaan pesuliuokseen nähden. Jälkipesuri koostuu myös kolmesta vyöhykkeestä: kontakti-, neste- ja kaasuvyöhykkeestä.

Pesuliuosta suihkutetaan noin 600 m³/h pesurin kontaktivyöhykkeelle, jossa SO₂ absorboituu nesteeseen. Suuttimen tulokohdan pH-arvo on noin 5 – 7, mutta SO₂:n poistamisen aikana ei pH-arvoa 6 saisi ylittää, sillä muuten muodostuu huonosti liukenevaa kalsiumsulfiittihydraattia. Pesuliuoksen kiintoainepitoisuuden tulisi säädellä poistovirtauksen suuruutta.

7.3.1. Ajaminen

Bischoffin mukaan jälkipesurin kierrätysvirrasta pitäisi poistaa nestettä tiheysmittauksen perusteella siten, että kiintoainepitoisuus jälkipesurissa olisi noin 100 g/l. Mikäli pitoisuus alittaisi 80 g/l, tulisi poistovirtaus kytkeä pois päältä. [30]. Käytännössä poistovirtausta on kuitenkin aina säädetty käsin, sillä tiheysmittaus näyttää jatkuvasti 1 000 kg/m³. Tällöin poistovirtauksen suuruus pidetään yleensä ilman suurempia perusteita välillä 0,3 – 0,5 m³/h. Poistovirtaus ohjataan nykyisin kolmivaihereaktorin ensimmäiseen osaan eikä puskurisäiliöön, jotta jälkipesurinkin liete tulisi ajettua suotopuristimen kautta haihdutusreaktorin tukkeutumisen estämiseksi. [26].



Kuva 11. Yksinkertaistettu periaatekuva jälkipesurista ja sen tärkeimmistä säätöpiireistä PI-kaaviosta mukaillen [33].

Jälkipesurin pH-arvon tulee Bischoffin mukaan olla välillä 4,8 – 5,0, jolloin päästään puhdistetun savukaasun SO_2 -pitoisuuksissa välille 10 – 20 mg/Nm^3 . Korkeammalla pH-arvolla pystytään poistamaan SO_2 lähes täydellisesti, mutta tällöin esiintyy helposti vaahtoamista ja kiintoaineen kasaantumista. [30]. Nykyisin jälkipesuria ajetaan noin pH-arvossa 6, sillä Tähtisen mukaan alemmilla pH-arvoilla savukaasun SO_2 -pitoisuudet jäävät liian korkeiksi [26]. Hapettumisen kannalta on kuitenkin tärkeää, että hapetusvyöhykkeen pH olisi alle 5, jolloin sulfiitti on lähes kokonaan helpommin hapettuvan vetysulfiitin muodossa. Pesurin pH-arvoa säädetään kalkkimaitosyötöllä.

Jälkipesurin pinnankorkeutta säädetään syöttämällä tarvittava määrä prosessivettä, joka olisi ainakin osittain korvattavissa kierrätysvedellä, mutta käytännössä linja on ollut tukossa. [26].

7.4. NEUTRALOINTI

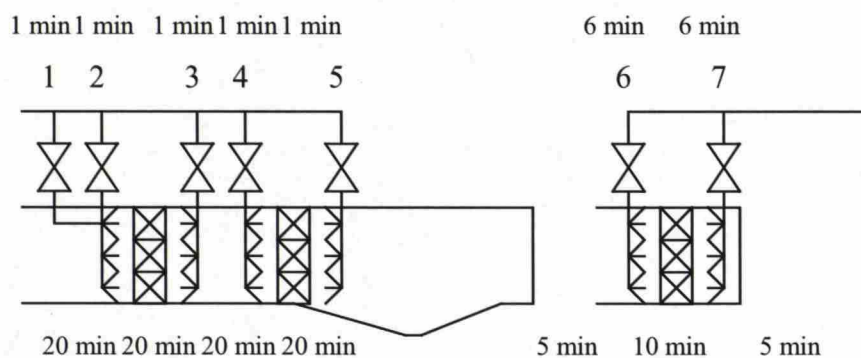
Esipesurista poistettu pesuliete, jonka pH-arvo on normaaliolosuhteissa välillä 1 - 2, johdetaan kolmivaihereaktorin ensimmäiseen osaan. Kalkkimaidon avulla pH-arvo nostetaan ensimmäisessä vaiheessa noin 6:een ja toisessa vaiheessa 7–8:aan. Ensimmäisen vaiheen kalkkimaitosyötön suuruutta ohjaa esipesurin poistovirtauksen suuruus ja toisen vaiheen kalkkimaitovirtauksen suuruuden määrää lietteen pH.

Kolmannessa vaiheessa lisätään raskasmetallien saostamiseksi kemikaalilyhtiö Ashlandin toimittamaa Amersep MP3:a, joka on natriumdimetyyli-ditiokarbamaatin 30 – 40 % vesiliuos. Aiemmin saostamiseen on käytetty TMT-15-liuosta. Kolmannen vaiheen jälkeen liuos ohjataan sedimentointisäiliöön, jonne lisätään Nalco 71601 –liuosta edistämään lietteen flokkuloitumista.

7.5. PISARANEROTTIMIEN HUUHTELUT

Esi- ja jälkipesurin välissä olevaa pisaranerotinta sekä jälkipesurin jälkeen olevia pisaranerottimia huuhdellaan prosessivedellä automaattisten sekvenssien avulla. Huuhtelu tapahtuu sekä erottimien etu- että takapuolelta. Venttiilit ovat kukin vuorollaan auki kuvassa 12 esitetyn ajan, minkä jälkeen seuraa samassa kuvassa esitetyn pituinen tauko. Koko huuhtelusekvenssin läpiviemiseen eli kaikkien kolmen pisaranerottimen huuhtelemiseen kuluu taukoineen 117 minuuttia. Tähtisen mukaan jälkipesurin jälkeisen toisen pisaranerottimen (LA669) huuhtelu on nykyisin jätetty kokonaan pois prosessiin johdettavien vesien säännöstelemiseksi. [26]. Bischoffin alkuperäiset ohjearvot suuttimien aukioloajoille ovat 4 min [30].

Välipisaranerottimen huuhteluvedet ohjautuvat esipesuriin ja ensimmäisen yläpisaranerottimen huuhteluvedet jälkipesuriin. Toisen yläpisaranerottimen huuhteluvedet, jotka on jätetty pois, ohjautuisivat puskurisäiliöön.



Kuva 12. PL2:n pisaranerottimien kunkin huuhteluventtiilin aukioloaika (venttiilin yläpuolella) ja tauon pituus (alapuolella ko. venttiilien välissä) yhden huuhtelusekvenssin aikana. [26].

7.6. VESIKIERROT

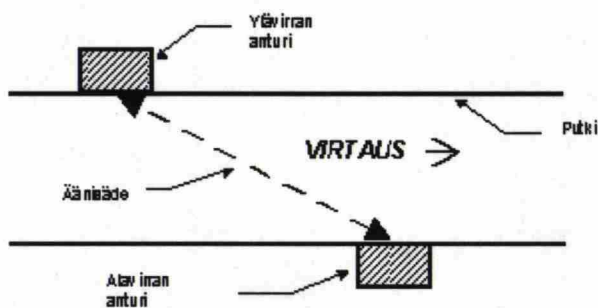
Liitteessä 2 on esitetty PL2:n savukaasupesurien vesikierrot. Virrat on listattu numeroineen ja selityksineen liitteessä 4.

8. PL1:N VESITASETARKASTELU

PL1:n savukaasunpuhdistuksen vesitaseen selvittämiseksi valittiin viiden vuorokauden pituinen tarkastelujakso, joka sijoittui välille 8.11.2004 kello 8:00 ja 13.11.2004 kello 8:00. Tarkastelujakson ajalta huolehdittiin tarpeellisten muuttujien minuuttiarvojen tallentuminen laitoksen prosessitietokantaan, joka perustuu Metson toimittamaan XIS (Expanding Information System) –tietojärjestelmään. Prosessitietokantaan tallentuu prosessiin liittyvien jatkuvatoimisten mittausten arvot tarkimmillaan kerran minuutissa. Tarpeellisiksi arvioituja muuttujia olivat kaikki virtaukset, säiliöiden pinnankorkeudet, tiheydet, pH-arvot ja savukaasun lämpötilat sekä HCl-, SO₂- ja H₂O-pitoisuudet. Vuorokausikeskiarvot tarkastelujakson ajalta on esitetty liitteissä 11 ja 12.

Venttiilien asentojen ja pumppujen käyntitietojen perusteella tarkkailtiin virtauksia, joissa ei ole jatkuvatoimista virtausmittausta. Tarpeellisten venttiilien ja pumppujen tietoja seurattiin Damaticin 8 tai 24 tunnin trendien avulla, jotka tuostettiin tarvittavin väliajoin.

Lisäksi suoritettiin mittauksia siirrettävällä Controlotron 1010WP ultraäänivirtausmittarilla, joka oli kytketty kannettavaan tietokoneeseen. Mittarin toiminta perustuu äänen kulkuajan mittaamiseen virtaavassa nesteessä. Kuvassa 13 on esitetty yksinkertaistetusti mittarin toimintaperiaate. Mittaria pidettiin noin vuorokauden ajan kussakin mittauspaiassa mahdollisimman luotettavan tuloksen saamiseksi. PL1:n suuruudeltaan tuntemattomista virtauksista suurin osa on prosessivettä, joka virtaa lasikuituputkissa. Vaikka mittarin toimittaja on luvannut mittarin soveltuvan niin teräs-, polypropeeni kuin lasikuituputkillekin, läpäisee ultraääni suhteellisen huonosti lasikuitua, joten mittauksien tekemisessä oli vaikeuksia eikä kaikista tuloksista saatu luotettavia riittämättömän signaalin voimakkuuden vuoksi.



Kuva 13. Yksinkertaistettu kuva ultraäänivirtausmittarin toimintaperiaatteesta.[34].

Pesusysteemiin tulevan savukaasun HCl -, SO_2 -, ja H_2O -pitoisuudet sekä tilavuusvirtaus [35, 36, 37] mitattiin höyrykattilan ja sumutuskuivaimen välistä kerran vuorokaudessa noin tunnin pituisena ajanjaksona.

8.1. SUMUTUSKUIVAIN

Sumutuskuivaimen vesitase muodostuu polttorummusta ja edelleen höyrykattilalta tulevan savukaasun kosteudesta sekä kierrätysvesisäiliöstä syötettävästä vedestä. Paljonko vettä pystytään haihduttamaan, riippuu oleellisesti lämpötilaerosta sisäänmenevän ja ulostulevan savukaasun välillä. Sumutuskuivaimen vesitase tarkastelujakson aikana on esitetty liitteessä 6.

8.1.1. Sisäänmenevä savukaasu

Jatkuvatoimisten mittausten perusteella höyrykattilalta sumutuskuivaimen tulevan savukaasun lämpötila vaihteli viikolla 46 välillä $297 - 370\text{ °C}$ ollen keskimäärin 328 °C . Savukaasun vesipitoisuus, joka on täysin polttorumpuun syötettävän jätteen laadusta riippuvainen, vaihteli välillä $13 - 29\text{ %}$ eli suhteellisen paljon. Keskimääräinen savukaasun vesipitoisuus oli 24 % .

Taulukossa 3 on esitetty sisäänmenevän savukaasun lämpötila, tilavuusvirtaus, kosteus sekä näistä lasketut kuivan kaasun tilavuusvirtaus ja veden massavirta.

Kuivan kaasun tilavuusvirtaus on laskettu yhtälön 1 perusteella ja savukaasun sisältämän veden massavirta yhtälöllä 2 ideaalikaasun moolitilavuuden, V_m , ja veden moolimassan, M_{H_2O} , avulla.

$$\dot{V}_{\text{kuiva, NTP}} = \left(1 - \frac{x}{100}\right) \dot{V}_{\text{kostea, NTP}} \quad (1)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{x}{100} \frac{\dot{V}_{\text{kostea, NTP}}}{V_m} M_{H_2O} \quad (2)$$

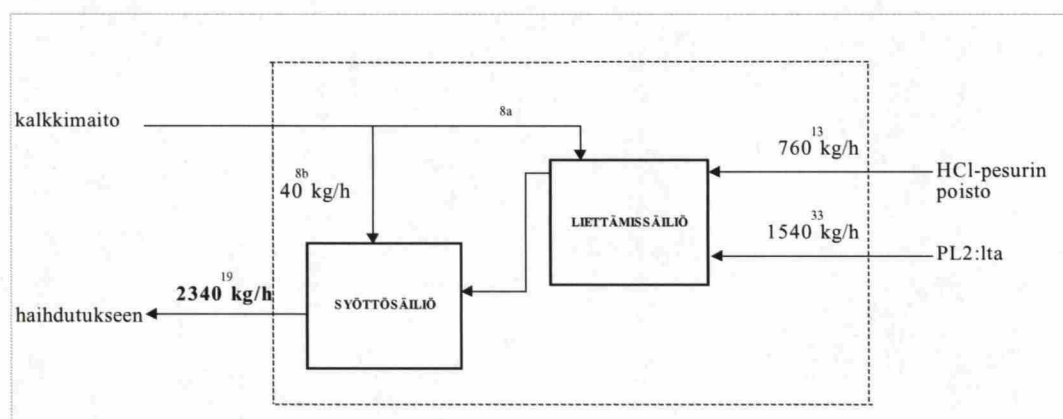
Taulukko 3. Sumutuskuivaimeen sisäänmenevän savukaasun keskimääräinen tilavuusvirta (NTP), kosteus sekä näistä lasketut kuivan kaasun tilavuusvirtaus (NTP) ja veden massavirta laboratorioanalyysien perusteella sekä savukaasun lämpötila jatkuvatoimisen mittauksen perusteella.

pvm	T (°C)	$\dot{V}_{\text{kostea, NTP}}$ (m ³ /h)	x (til-%)	$\dot{V}_{\text{kuiva, NTP}}$ (m ³ /h)	\dot{m}_{H_2O} (kg/h)
8.11.	327	72 145	20,6	60 385	9 444
9.11.	337	85 592	22,8	58 134	12 485
10.11.	330	73 680	27,0	52 018	17 396
11.11.	347	72 145	33,6	51 656	16 454
12.11.	298	70 610	13,9	61 713	7 145
keskiarvo	328	72 452	23,6	56 781	12 585

8.1.2. Haihdutettu vesi

Sumutuskuivaimella haihdutettu vesimäärä oli tarkastelujakson aikana keskimäärin 2 340 kg/h. Haihdutettu vesimäärä laskettiin syöttö- ja liettämssäiliön yhteisestä vesitaseesta, joka on esitetty kuvassa 14. Kyseisten säiliöiden vesitase yhdessä HCl-lattiakaivon taseen kanssa on esitetty lisäksi liitteessä 9. Haihdutetun vesimäärän laskemisessa tarvittavien muiden virtausten (8b, 13, 33) suuruudet saatiin jatkuvatoimisten mittausten keskiarvona koko tarkastelujaksolta. HCl-

pesurin poiston tilavuusvirtausmittauksesta laskettiin veden massavirta 60 °C:isen veden tiheyden, 983 kg/m³ [38], avulla. Kalkkimaitovirtauksista huomioitiin ainoastaan virtaus syöttösäiliöön, sillä kalkkimaitovirtaus liettämissäiliöön todettiin häviävän pieneksi. Prosessiveden kulutus kalkkimaidon valmistukseen oli nimitäin keskimäärin noin 750 kg/h, mikä muodostuu kalkkimaitosyötöistä HCl-pesuriin (330 kg/h), SO₂-pesuriin (380 kg/h) ja syöttösäiliöön (40 kg/h). Täten kalkkimaitovirtaus liettämissäiliöön jäi merkityksettömän pieneksi 10 kg/h:n tarkkuudella.



Kuva 14. Syöttö- ja liettämissäiliön vesitase. Haihdutukseen syötettävän veden massavirta on laskettu muiden kuvassa esitettyjen virtausten avulla.

8.1.3. Ulostuleva savukaasu

Sumutuskuivaimesta ulostulevan savukaasun mukana kulkevan veden määrä arvioitiin sisäänmenevän savukaasun kosteuden ja haihdutukseen syötettävän veden perusteella. Savukaasun tilavuusvirtauksen perustana käytettiin ennen sumutuskuivainta mitattuja tuloksia. Piipussa olevan jatkuvatoimisen tilavuusvirtausmittauksen tulokset on esitetty taulukossa 4. Kuivan kaasun keskimääräiseksi tilavuusvirtaukseksi savukaasunpuhdistussysteemin jälkeen saatiin piipun jatkuvatoimisen mittauksen perusteella 68 720 m³/h (NTP) ja tilavuusvirtaukseksi ennen systeemiä laboratoriomittausten perusteella 56 780 m³/h (NTP), vaikka näiden pitäisi teoriassa olla yhtä suuret. Vertailtaessa samoja tuloksia koko systeemissä haihtuneen veden määräksi tulisi vain noin 1,2 m³/h, vaikka todellisuudessa prosessiin syöte-

tään keskimäärin noin 5 m³/h vettä, joka käytännössä tulee savukaasun mukana ulos.

Laboratoriomittaukset suoritettiin pitot-menetelmällä keskeltä prosessia virtauksellisesti epäsuotuisasta paikasta. Ennen sumutuskuivainta saadut virtausmäärät ovat siis todennäköisesti liian pieniä, sillä piipun savukaasuvirtauksen jatkuvatoimiset mittaustulokset ovat hyvinkin luotettavia [39]. Tarkasteltaessa sumutuskuivaimen vesitasetta on savukaasun vesipitoisuuden perustaksi kuitenkin valittu laboratoriomäärityksien tulokset. Käytännössä tällä ei ole merkitystä sillä pesurien vesitaseita tarkasteltaessa savukaasun mukana kulkevat vesimäärät on huomioitu ainoastaan laskemalla muiden virtausten avulla pesureissa haihtuneen veden määrä.

Taulukko 4. Piipussa mitatun savukaasun keskimääräinen, tilavuusvirtaus (NTP) ja kosteus sekä näistä lasketut kuivan kaasun tilavuusvirtaus ja veden massavirta jatkuvatoimisten mittausten perusteella.

pvm	$\dot{V}_{\text{koste, NTP}}$ (m ³ /h)	x (til-%)	$\dot{V}_{\text{kui, NTP}}$ (m ³ /h)	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ (kg/h)
8.11.	84 752	20,0	67 802	13 612
9.11.	85 592	20,0	68 474	13 747
10.11.	88 386	20,0	70 709	14 196
11.11.	92 671	20,0	74 137	14 884
12.11.	78 085	20,0	62 468	12 542
keskiarvo	85 897	20,0	68 718	13 796

8.2. HCl-PESURI

HCl-pesurin vesitasetta tarkasteltaessa rajattiin pesuliuoksen kierrätysvirta systeemin sisäpuolelle, jolloin itse kierrätysvirran suuruutta ei tarvinnut huomioida vaan riitti poistovirtauksen suuruuden selvittäminen. Liitteessä 7 on esitetty tarkastelun tuloksena saatu HCl-pesurin vesitase.

8.2.1. SO₂-pesurin ulkoisen pisaranerottimen huuhteluvedet

SO₂-pesurin jälkeisen pisaranerottimen huuhteluvedet (virta 7c) ohjautuvat HCl-pesuriin, mikäli SO₂-pesurin pinta on korkealla. Tarkastelujakson aikana ko. huuhteluvedet ohjautuivat kuitenkin poikkeuksetta SO₂-pesuriin, mikä havaittiin tarkkailemalla venttiilin KV-3248-1 aukiolotietoja Damaticin trendeistä. Tämän vuoksi virtauksen suuruuden määrittystä käsitellään vasta SO₂-pesurin kohdalla.

8.2.2. Välipisaranerottimen huuhteluvedet

Pesurien välissä olevan pisaranerottimen huuhteluvedet (virta 7d) valuvat aina takaisin HCl-pesuriin. Huuhteluveden keskimääräinen virtaus selvitettiin mittamalla prosessiveden kokonaiskulutus ultraäänivirtausmittarilla. Mittaustuloksista poimittiin huuhteluventtiilin KV-3224 aukiolotietojen perusteella pisaranerottimen huuhteluajankohdat. Virtaamaksi venttiilin ollessa auki saatiin 23 320 kg/h ja keskimääräiseksi virtaamaksi koko tarkastelujakson aikana saatiin 50 kg/h. Virtaama on suhteellisen pieni, koska huuhtelu tapahtuu vain 30 s ajan noin kerran 4 tunnissa. Liitteessä 14 on esitetty huuhteluveden virtausmittauksen tuloksista poimitut virtauksen nollassa poikkeavat arvot.

8.2.3. Kalkkimaito

HCl-pesuriin syötetyn kalkkimaidon (virta 8c) mukana tulevan veden massavirta saatiin suoraan kalkkimaidon jatkuvatoimisesta tilavuusvirtausmittauksesta olettamalla veden tiheydeksi 1 000 kg/m³. Virtaus vaihteli välillä 0 – 2 000 kg/h ollen keskimäärin koko tarkastelujakson aikana 330 kg/h.

8.2.4. Kierrätysvesi

HCl-pesuriin syötetyn kierrätysveden (virta 22) virtaus saatiin suorittamalla noin vuorokauden pituinen mittaus siirrettävällä mittarilla kierrätysvesisäiliöstä lähtevästä linjasta ennen haarautumista SO₂-pesurin sisäiselle pisaranerottimelle. Mittaustuloksista karsittiin pois ennen keskiarvon laskemista sisäisen pisaranerotti-

men huuhteluajankohdat. Tällöin mittaus tosin epäonnistui lähes poikkeuksetta todennäköisesti virtauksen suuren turbulenssin vuoksi. Keskimääräiseksi kierrätysveden virtaukseksi HCl-pesuriin saatiin 2 460 kg/h. Tulos on tosin melko epätarkka, sillä virtauksen arvo vaihteli koko mittausjakson aikana välillä - 3,9 ... 90,0 l/min. Tuloksen tarkkuudeksi jää siis noin 200 kg/h.

8.2.5. Muut

HCl-pesurin lattiakaivon pinnankorkeutta tarkkailemalla varmistettiin, ettei täältä pumpattu tarkastelujakson aikana pesuriin vesiä. Pinnankorkeus pysyi koko ajan vakiona. Sama tarkastelu on tehty muiden pesurien lattiakaivojen ja säiliöiden kohdalla, eikä siitä ole erikseen mainittu, mikäli säiliöt eivät ole olleet käytössä tarkastelujakson aikana. Lisäksi HCl-pesuriin tulee edellä esitettyjen virtauksien ohella häviävän pieniä määriä vettä mm. pH-mittaus- ja kalkkimaitolinjan huute- luista samoin kuin muihinkin pesureihin.

8.2.6. Poistovirtaus

HCl-pesurin kierrätysvirrasta liettämissäiliöön poistettavan pesuliuosvirtauksen (virta 13) suuruutta tarkkailtiin jatkuvatoimisen mittauksen avulla. Kun veden tiheydeksi oletettiin 980 kg/m^3 saatiin veden keskimääräiseksi massavirraksi 760 kg/h sen vaihdellessa välillä 0 – 2 210 kg/h.

8.2.7. Haihtuminen

HCl-pesurissa haihtuneen veden määrä laskettiin pesurin kokonaisvesitaseesta edellä esitettyjen virtausten avulla. Haihtuneen veden massavirraksi saatiin 2 080 kg/h. Koska savukaasun kosteuspitoisuuksia ei erikseen määritetty pesurin molemmin puolin, on tähän lukuarvoon kerääntynyt muiden mittausten virheet. Pesurissa teoriassa haihtuneen veden määrä on suhteellisen helposti laskettavissa, mutta käytännössä tästäkin saatava tulos jää melko epätarkaksi lämpöhäviöiden hankalan huomioimisen vuoksi.

8.3. SO₂-PESURI

SO₂-pesurin vesitasetarkastelussa rajattiin HCl-pesurin tapaan pesuliuoksen kierätysvirta systeemin sisäpuolelle. Myös sykloni jätettiin tasealueen sisäpuolelle, jolloin vain syklonilta poistettavan pesuliuoksen massavirta huomioitiin. Liitteessä 8 on esitetty tarkastelun tuloksena saatu SO₂-pesurin vesitase.

8.3.1. Ulkoisen pisaranerottimen huuhtelu

SO₂-pesurin ulkoisen pisaranerottimen huuhteluvedet (virta 7c) ohjautuivat koko tarkastelujakson ajan SO₂-pesuriin, kuten HCl-pesurin vesitasetarkastelun kohdalla todettiin. Huuhteluun käytettiin prosessivettä, jonka likimääräistä kulutusta arvioitiin mittaamalla prosessivesilinjasta (virrat 7a, 7b, 7c, 7d) kokonaiskulutusta ja tarkkailemalla venttiilien aukiolotietoja. Liitteessä 14 on esitetty virtausmittauksesta poimitut arvot, joita on käytetty huuhteluvirtauksen laskemiseen. Virtaukseksi yhden aukiolevan venttiilin läpi saatiin 36 450 kg/h. Kun lisäksi huomioitiin venttiilien yhteinen aukioloaika ($4 \times 30 \text{ s} = 2 \text{ min}$) ja sekvenssin pituus 3 h 8 min saatiin virran keskimääräiseksi suuruudeksi koko tarkastelujakson aikana 290 kg/h. Sekvenssin pituutena käytettiin 3 h 8 min, joka perustui kokeellisiin havaintoihin, jotka käyvät ilmi liitteestä 14. Luvussa 6.6.3. sekvenssin pituudeksi on tosin esitetty 3 h 3 min 50 s. Käytännössä näin pienellä aikaerolle ei ole merkitystä virtauksien suuruuksia laskettaessa.

8.3.2. Sisäisen pisaranerottimen huuhtelu

SO₂-pesurin sisäisen pisaranerottimen huuhteluvesimäärä (virta 21) arvioitiin saman kierrätysvesisäiliöstä lähtevästä linjasta suoritettun virtausmittauksen avulla kuin HCl-pesuriin syötettävän kierrätysveden määrääkin. Mittaustuloksista poimittiin ajanhetket, jolloin sisäisen pisaranerottimen huuhtelu oli suoritettu. Mittari tosin näytti vain harvojen huuhtelukertojen kohdalla ylipäänsä mitään lukemaa todennäköisesti liiallisen turbulenssin vuoksi. Muutamien huuhtelukertojen aikana onnistuneista mittauksista saatiin kuitenkin karkea arvio virtauksen suuruudesta venttiilin ollessa auki (23 290 kg/h), minkä avulla laskettiin venttiilien aukioloai-

kojen (8 h / 68 h) perusteella koko huuhteluvirtauksen keskimääräinen suuruus. Keskimääräiseksi virtaukseksi saatiin 2 740 kg/h.

8.3.3. Kalkkimaito

SO₂-pesuriin syötetyn kalkkimaidon (virta 8d) mukana tulevan veden massavirta saatiin suoraan kalkkimaidon jatkuvatoimisesta tilavuusvirtausmittauksesta oletamalla veden tiheydeksi 1 000 kg/m³. Virtaus vaihteli välillä 0 – 2 000 kg/h ollen keskimäärin koko tarkastelujakson aikana 380 kg/h.

8.3.4. Lattiakaivon tyhjennys

SO₂-pesurin lattiakaivosta pesuriin (virta 25) pumpatun veden määrä laskettiin lattiakaivon pinnankorkeuden keskimääräisen kasvun perusteella (virta 24). Lattiakaivoon tuleva vesi on sentrifugilla kipsin huuhteluun käytettävää prosessivettä (virta 7b). Nämä kaikki kolme virtausta ovat siis teoriassa yhtä suuret. Virran 24 keskimääräiseksi suuruudeksi saatiin pinnankorkeuden avulla 70 kg/h. Controlo-tronin ultraäänivirtausmittarilla saatiin sentrifugille syötetyn prosessiveden (virta 7b) suuruudeksi 60 kg/h. Mittaus suoritettiin vain yhden vuorokauden pituisena jaksena, mistä saattaa johtua virtausten erisuuruus. Liitteestä 10 käy ilmi sentrifugin ja lattiakaivon taseet.

8.3.5. Poisto kierrätysvirrasta

SO₂-pesurin kierrätysvirrasta sentrifugille poistettavan pesuliuoksen (virta 16) virtausta tarkkailtiin jatkuvatoimisen mittauksen avulla. Kun veden tiheydeksi oletettiin 980 kg/m³, saatiin veden keskimääräiseksi massavirraksi 190 kg/h.

8.3.6. Poisto syklonilta

SO₂-pesurin kierrätysvirrasta syklonin kautta kierrätysvesisäiliöön johdetun pesuliuoksen (virta 31) massavirran suuruutta arvioitiin syklonin käyntitietojen ja Steinmüllerin ilmoittaman syklonin lietevirtaaman avulla. Syklonin toimintaa seu-

rattiin tarkkailemalla kierrätysvirrasta syklonille johtavassa linjassa olevan venttiilin (LV-3243) aukioloa. Keskimäärin venttiili oli auki noin 7,5 min / h ja käytännössä noin tunnin välein eli sisäisen pisaranerotin huuhtelun aikana tai sen jälkeen. Syklonin lietevirtaamaksi oli ilmoitettu 16,5 m³/h [23], josta saatiin keskimääräiseksi SO₂-pesurin poistovirtaukseksi syklonin kautta 2 070 kg/h.

8.3.7. Haihtuminen

SO₂-pesurissa haihtuneen veden määrä laskettiin pesurin kokonaisvesitaseesta edellä esitettyjen virtausten avulla eli samaan tapaan kuin HCl-pesurinkin. Haihtuneen veden massavirraksi saatiin 1 210 kg/h.

8.4. KIERRÄTYSVESISÄILIÖ

Kierrätysvesisäiliön vesitase on esitetty liitteessä 10 yhdessä sentrifugin, SO₂-lattiakaivon ja tyhjennyssäiliön vesitaseen kanssa. Seuraavassa on esitetty niiden virtojen määrittäminen, joita ei ole pesurien yhteydessä vielä käsitelty.

8.4.1. Prosessivesi kierrätysvesisäiliöön

Kierrätysvesisäiliöön johdetun prosessiveden keskimääräinen virtaus määritettiin siirrettävän ultraäänivirtausmittarin ja venttiilin LV-3961-1 aukiolotietojen perusteella, jota tarkkailtiin Damaticin trendien avulla. Keskimääräiseksi virtaukseksi venttiilin ollessa auki saatiin 16 780 kg/h. Tulos on kuitenkin erittäin epätarkka, sillä mittauksen tekemisessä oli vaikeuksia johtuen putken materiaalista, lasikuidusta. Venttiilin aukioloajaksi 136 tunnin aikana saatiin 17,35 h. Keskimääräiseksi virtaukseksi koko tarkastelujakson aikana saatiin edellisten tietojen perusteella 2 140 kg/h.

8.4.2. Vedet sentrifugilta

Sentrifugin käydessä kierrätysvesisäiliöön johdetaan kiintoaineesta erotetut vedet (virta 20). Veden määrä laskettiin sentrifugilta poistuvan kipsin mukana poistuvan vesimäärän perusteella (virta 20 = virta 16 – virta 23).

8.4.3. Kipsin mukana poistuva vesi

Prosessista kipsin mukana poistuvan veden määrä arvioitiin kalkkimaidon kulutuksen ja kipsin kosteuspitoisuuden perusteella olettaen kaiken kalkkimaidon kalsiumin päätyvän kipsiksi. Laskenta on esitetty tarkemmin liitteessä 15. Kipsin kosteuden mukana poistuvan veden massavirraksi saatiin 10 kg/h ja kipsin kideveden sisältämän veden massavirraksi saatiin 47 kg/h, joten nämä yhteenlaskettuna kipsin mukana poistuisi prosessista keskimäärin noin 60 kg/h vettä.

8.5. ANALYSOITUJA PITOISUUKSIA

PL1:n vesitasetarkastelun aikana otettujen näytteiden analyysitulokset on esitetty liitteessä 13. Näytteitä otettiin pesurien kierrätysvirroista, kierrätysvesisäiliöstä ja prosessivedestä kerran vuorokaudessa sekä lisäksi kalkkimaidosta ja kipsistä kaksi kertaa tarkastelujakson aikana.

8.5.1. Savukaasu ennen ja jälkeen pesurien

Savukaasun HCl- ja SO₂-pitoisuudet ennen ja jälkeen pesurien on esitetty taulukossa 5. Pitoisuudet ennen pesureita mitattiin savukaasukanavasta kattilan jälkeen ennen sumutuskuivainta. Mittaukset suoritettiin noin tunnin pituisina ajanjaksoina kunakin päivänä. Ulostulevan savukaasun pitoisuudet ovat piipussa mitattuja jatkuvat toimimisten mittaustulosten keskiarvoja vastaavalta aikaväliltä kuin sisäänmenevän savukaasun pitoisuudetkin.

Taulukko 5. PL1:n savukaasun HCl- ja SO₂-pitoisuudet ennen ja jälkeen savukaasunpuhdistussysteemiä.

	HCl mg/Nm ³		SO ₂ mg/Nm ³	
	sisään	ulos	sisään	ulos
8.11.2004	372	0,1	710	5,7
9.11.2004	284	0	81	0,5
10.11.2004	459	0	294	0,5
10.11.2004	592	0,4	1490	24,6
12.11.2004	280	0	830	11,2

8.5.2. HCl-pesurin kierrätysvirta

HCl-pesurin kierrätysvirrasta otettiin kerran vuorokaudessa näytteet, joista analysoitiin pH [40], tiheys [41], kiintoaine- [42], kalsium-, magnesium- [43], kloridi- ja bromidipitoisuudet [44]. Liitteessä 13 on esitetty erikseen kunkin päivän analyysitulokset. Taulukkoon 6 on koottu pitoisuuksien keskiarvot koko tarkastelujakson ajalta sekä vertailukohdaksi Steinmüllerin esittämät suositusarvot.

Taulukko 6. HCl-pesurin kierrätysvirran pitoisuuksia Steinmüllerin ja tarkastelujakson laboratorioanalyysitulosten perusteella.

yksikkö	Steinmüllerin ohje			todellinen
	min	maks	oletus	
pH -	< 0	2	0,5	0,5
tiheys (kg/m ³)	-	1 200	1 100	1 055
ka (p-%)	-	5	< 1	2,1
Ca²⁺ (mg/l)	100	100 000	60 000	19 280
Mg²⁺ (mg/l)	50	600	896 (?)	510
Cl⁻ (mg/l)	1 000	180 000	100 000	43 580
Br⁻ (mg/l)	1	4 000	3 000	1 265

8.5.3. SO₂-pesurin kierrätysvirta

SO₂-pesurin kierrätysvirrasta otettiin myös näytteet kerran vuorokaudessa. Näytteistä analysoitiin pH [40], tiheys [41], kiintoaine- [42], kalsium- [43], kloridi- ja sulfaattipitoisuus [44]. Lisäksi kiintoaineesta analysoitiin sulfiitti- [45], ja rikki-pitoisuudet. Olettamalla kaiken kiintoaineen sisältämän rikin olevan kalsiumsul-

faattidihydraatin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tai kalsiumsulfiittihemihydraatin ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) muodossa laskettiin sulfiitti- ja rikkipitoisuuksien avulla kalsiumsulfaatti- ja kalsiumsulfiittipitoisuudet. Kierrätysvirran sisältämän kiintoaineen todettiin olevan 98 %:sti kalsiumsulfaattidihydrattia eli kipsiä, mikä on prosessin kannalta tarkoituksenmukaista. Hapettumattoman kalsiumsulfiitin massaosuudeksi kiintoaineesta saatiin alle 2 %. Taulukossa 7 on esitetty analyysitulosten keskiarvot sekä laitevalmistajan ilmoittamat pitoisuudet.

Taulukko 7. SO_2 -pesurin kierrätysvirran pitoisuuksia Steinmüllerin ja tarkastelujakson laboratorioanalyysitulosten perusteella.

	yksikkö	Steinmüllerin ohje			todellinen
		min	maks	oletus	
pH	-	4,5	7,5	6,0	6,4
tiheys	(kg/m^3)	1 000	1 150	1 075	1 105
ka	(p-%)	5	15	10	17,4
Cl^-	(mg/l)	500	25 000	5 000	3 520
$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	(p-%)	-	1	0,5	1,7
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(p-%)	-	-	92,5	97,7

8.5.4. Kierrätysvesisäiliö

Kierrätysvesisäiliön vedestä analysoitiin samoin menetelmin kuin edellä esitetyistä näytteistäkin tiheys, kiintoaine-, kloridi-, ja kiintoaineen kalsiumsulfiittipitoisuus. Taulukossa 8 on esitetty analyysitulokset sekä laitevalmistajan ilmoittamat pitoisuudet.

Taulukko 8. PL1:n kierrätysvesisäiliön veden pitoisuuksia Steinmüllerin ja tarkastelujakson laboratorioanalyysitulosten perusteella.

	yksikkö	Steinmüllerin ohje			todellinen
		min	maks	oletus	
tiheys	(kg/m^3)	-	1 050	1 000	1 000
ka	(p-%)	-	1	0	0,48
Cl^-	(mg/l)	150	25 000	2 500	2 332
$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	(p-%)	-	0,2	0,05	3,8

8.5.5. Prosessivesi

PL1:n prosessivedestä analysoitiin johtokyky [46], kloridi-, sulfaatti-, ja nitraatti-pitoisuudet, jotka on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. PL1:n prosessiveden pitoisuuksia Steinmüllerin ja tarkastelujakson laboratorioanalyysien perusteella.

	yksikkö	Steinmüllerin ohje			todellinen
		min	maks	oletus	
johtokyky	(mS/cm)	-	-	1 125	3 612
Cl ⁻	(mg/l)	-	-	278	946
SO ₄ ²⁻	(mg/l)	-	-	25	147
NO ₃ ⁻	(mg/l)	-	-	19	< 5,0

9. PL2:N VESITASETARKASTELU

PL2:n savukaasunpuhdistuksen vesitaseen selvittämiseksi valittiin viiden vuorokauden pituinen tarkasteluajanjakso, joka sijoittui välille 15.11.2004 kello 8:00 ja 20.11.2004 kello 8:00. Tarkastelu suoritettiin samaan tapaan kuin PL1:n vesitasetarkastelukin. XIS-tietojärjestelmän avulla seurattiin jatkuvatoimisten mittauksen tuloksia ja Damaticin trendien avulla venttiilien asentoja sekä pumppujen käyntitietoja. Savukaasun HCl-, SO₂- ja H₂O-pitoisuudet ennen jäähdytystornia mitattiin kerran vuorikaudessa noin tunnin pituisena ajanjaksona. Virtausmittauksia suoritettiin Controlotronin ultraäänivirtausmittarilla. Tarkemmin menetelmiä on kuvailtu PL1:n vesitasetarkastelun yhteydessä. Jatkuvatoimisten mittaustulosten vuorokausikeskiarvot tarkastelujakson ajalta on esitetty liitteissä 21 ja 22.

9.1. PROSESSIVEDEN KULUTUS

Prosessiveden kulutusta eri kohteissa seurattiin prosessiveden kokonaiskulutuksen jatkuvatoimisen virtausmittauksen minuuttikeskiarvojen ja kunkin venttiilin aukioloaikaavien avulla. Tulostetuista Damaticin trendeistä määritettiin likimääräiset venttiilien aukioloajat koko tarkastelujakson (t) aikana. Säännöllisesti tietyin väliajoin avautuvien ja sulkeutuvien huuhteluventtiilien aukioloaikoja tarkkailtiin trendien ja prosessivedenkulutuspiikkien avulla. Näistä tiedoista määritettiin huuhtelusekvenssien taajuus (t_{kok}) ja kunkin venttiilin aukioloaika yhden sekvenssin aikana (t). Prosessiveden kulutuksen vaihtelun perusteella selvitettiin kunkin venttiilin läpi virtaavan veden määrä valitsemalla keskiarvon laskemiseen vain ajanhetket jolloin ainoastaan tarkasteltava venttiili oli auki. Keskimääräinen virtaama (\dot{m}) kunkin venttiilin läpi koko tarkastelujakson aikana, laskettiin edellisten tietojen perusteella kaavan 3 mukaisesti. Taulukkoon 10 on koottu kunkin prosessivesiventtiilin läpi kulkevat keskimääräiset massavirtaukset sekä niiden laskemiseen käytetyt tiedot. Koska pisanerottimien huuhtelut suoritetaan usei-

den eri venttiilien kautta, on kunkin huuhteluventtiilin virtaama määritetty ensin erikseen, ja näiden summana on taulukkoon 10 laskettu koko pisaranerottimen huuhteluun kuluvan veden massavirta.

$$\dot{m} = \frac{t}{t_{\text{kok}}} \dot{m}_{\text{kok}} \tag{3}$$

Taulukko 10. PL2:n prosessiveden keskimääräisen kulutuksen laskentaperusta kohteittain.

virran nro		t (h)	t _{kok} (h)	\dot{m}_{kok} (kg/h)	\dot{m} (kg/h)
7a	välipisaranerottimen huuhtelu venttiileittäin	4/60	2 13/60	13 260	400
		4/60	2 13/60	14 290	430
7b	yläpisaranerottimen huuhtelu venttiileittäin	1/60	2 13/60	12 510	100
		1/60	2 13/60	13 450	100
		1/60	2 13/60	16 100	120
7d	jäähdytysreaktorin huuhtelu	3/60	8	13 720	90
7e	jälkipesuriin	4,25	104	16 170	660
7f	esipesuriin	3,62	104	18 160	630
7g	puskurisäiliöön	9,70	112	16 260	1 410
7h	kalkinsammutukseen	16,89	112	4 570	690
7	prw yhteensä edellisistä				4 620
7	prw yht, virtausmittaus				4 600

- missä
- t

= venttiilin aukioloaika sekvenssin tai koko tarkastelujakson aikana
- t_{kok}

= sekvenssin pituus (huuhteluventtiilit) tai koko tarkastelujakson pituus (muut venttiilit)
- \dot{m}_{kok}

= massavirta venttiilin ollessa auki
- \dot{m}

= keskimääräinen massavirta koko tarkastelujakson aikana

Taulukkoon kerätyt lukuarvot on pyöristetty vasta laskutoimitusten suorittamisen jälkeen, minkä takia taulukon lukuarvoissa saattaa esiintyä keskinäistä epä johdonmukaisuutta. Virtaukset on muutettu massavirtauksiksi prosessiveden jatkuvatoimisesta tilavuusvirtausmittauksesta, m^3/h , olettamalla veden tiheydeksi $1\,000\text{ kg}/\text{m}^3$.

Tarkasteluajanjakson kokonaispituus virtausten 7e – 7f kohdalla jää alle 120 tunnin (= 5 d), koska venttiilien aukioloaikojen selvitykseen käytettyjä 8 tunnin trendejä puuttui yksi tai kaksi kappaletta. Lisäksi trendien tulostusväli vaihteli muutamia tunteja, minkä vuoksi joitakin aikavälejä jäi todellisuudessa kokonaan tarkastelematta ja vastaavasti jotkin välit on käsitelty kahteen kertaan.

Edellä määritettyjen prosessivesivirtausten summaksi saatiin $4\,620\text{ kg}/\text{h}$, mikä vastaa melko hyvin kokonaiskulutuksen keskimääräistä suuruutta $4\,600\text{ kg}/\text{h}$ jatkuvatoimisen virtausmittauksen perusteella.

Prosessiveden todellisen kulutuksen nollassa vastasi jatkuvatoimisen virtausmittauksen arvoa $3,4\text{ m}^3/\text{h}$. Pesurien kierrätyspumppuille virtaa jatkuvasti tämän verran jäähdytysvettä, joka palaa takaisin prosessivesialtaaseen. Pumppujen jäähdytysvesimäärän suuruus tarkastettiin mittaamalla sekä sisään että ulostuleva vesimäärä, jotka saatiin yhtä suuriksi.

Edellä esitettyjen prosessiveden päävirtausten lisäksi prosessivettä kuluu pieniä määriä myös mm. pH-mittauslinjojen huuhteluihin ja hapetusilmaan. Nämä määrät ovat kuitenkin häviävän pieniä tarkasteltaessa koko systeemin vesitasetta $10\text{ kg}/\text{h}$ tarkkuudella virherajojen ollessa vähintäänkin samansuuruiset. Esimerkiksi hapetusilmaan johdettavan prosessiveden määrä Bischoffin mukaan on luokkaa $13\text{ kg}/\text{h}$ [30].

9.2. JÄÄHDYTYSREAKTORI

Jäähdytysreaktorin vesitase muodostuu PL1:n sumutuskuivaimen tapaan sisäänmenevän savukaasun kosteudesta ja puskurisäiliöstä jäähdytysreaktorille johdettavasta vedestä, joka jäähdyttää savukaasua haihtuen kaasun mukaan. Haihdutettavan veden määrä riippuu tässäkin tapauksessa oleellisesti lämpötilaerosta sisäänmenevän ja ulostulevan savukaasun välillä sekä sisäänmenevän savukaasun kosteudesta. Sumutuskuivaimen vesitase tarkastelujakson aikana on esitetty liitteessä 16.

9.2.1. Sisäänmenevä savukaasu

Jäähdytysreaktorille menevää savukaasua tutkittiin samaan tapaan kuin PL1:n sumutuskuivaimelle menevää savukaasua. Taulukossa 11 on esitetty savukaasun lämpötila, tilavuusvirtaus, kosteuspitoisuus sekä kaasun mukana kulkevan veden massavirta.

Taulukko 11. Jäähdytysreaktorille menevän savukaasun keskimääräinen tilavuusvirta (NTP), kosteus sekä näistä lasketut kuivan kaasun tilavuusvirtaus (NTP) ja veden massavirta laboratorioanalyysien perusteella sekä savukaasun lämpötila jatkuvatoimisen mittauksen perusteella.

pvm	T (°C)	$\dot{V}_{\text{kostea,NTP}}$ (m ³ /h)	x (til-%)	$\dot{V}_{\text{kuiva,NTP}}$ (m ³ /h)	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ (kg/h)
16.11.	327	42 044	17,5	34 686	5 909
17.11.	337	40 730	17,6	33 562	5 757
18.11.	330	37 052	17,0	30 753	5 058
19.11.	347	42 044	18,7	34 182	6 314
keskiarvo	328	40 468	23,6	33 296	5 760

9.2.2. Ulostuleva savukaasu

Jäähdytysreaktorilta ulostulevan savukaasun kosteuspitoisuus arvioitiin sisäänmenevän savukaasun kosteuden ja reaktorille syötettävän veden perusteella. Savukaasun tilavuusvirtauksen perustana siis käytettiin ennen jäähdytysreaktoria mitattuja tuloksia. Piipussa olevan jatkuvatoimisen tilavuusvirtausmittauksen tulokset on esitetty vertailukohtaisesti taulukossa 12. Mittaustulokset pitävät paremmin paikkansa kuin PL1:n kohdalla, sillä kuivan kaasun keskimääräiseksi tilavuusvirtaukseksi ennen kaasunpuhdistussysteemiä saatiin laboratorio-mittausten perusteella 40 470 m³/h (NTP) ja systeemin jälkeen jatkuvatoimisen mittauksen perusteella 44 510 m³/h (NTP).

Tarkasteltaessa jäähdytysreaktorin vesitasetta on savukaasun vesipitoisuuden perustaksi valittu laboratoriomäärityksien tulokset. Taulukossa 12 olevia tuloksia ei täten ole käytetty varsinaisesti mihinkään, vaan ne on esitetty vertailukohdaksi taulukossa 11 esitetyille tuloksille.

Taulukko 12. Piipussa mitatun savukaasun keskimääräinen, lämpötila, tilavuusvirtaus (NTP) ja kosteus sekä näistä lasketut kuivan kaasun tilavuusvirtaus ja veden massavirta jatkuvatoimisten mittausten perusteella.

pvm	T / °C	$\dot{V}_{\text{kosteaa, NTP}}$ (m ³ /h)	x (til-%)	$\dot{V}_{\text{kuiva, NTP}}$ (m ³ /h)	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ (kg/h)
16.11.	194	44 789	23	34 488	8 273
17.11.	194	44 088	18	36 152	6 373
18.11.	194	42 683	19	34 573	6 513
19.11.	194	46 481	20	37 185	7 466
keskiarvo	194	44 510	20	35 599	7 156

9.2.3. Haihdutettu vesi

Savukaasumittausten perusteella jäähdytysreaktorilla ja pesureissa haihtuneen veden yhteismäärä oli keskimäärin vain 1 397 kg/h. Jäähdytysreaktorille johdettavan veden jatkuvatoimisen virtausmittauksen perusteella haihdutettu vesimäärä

pelkästään jäähdytysreaktorilla oli keskimäärin 1 762 kg/h. Savukaasumittauksista saadun koko kaasunpuhdistussysteemissä haihtuneen veden määrän on oltava liian pieni, sillä todellisuudessa kaikki systeemiin syötetty prosessivesi PL1:lle syötettävää vesimäärää lukuunottamatta haihtuu joko jäähdytysreaktorilla tai pesureissa savukaasun sekaan. Prosessiveden jatkuvatoimisen virtausmittauksen perusteella prosessiveden kokonaiskulutus oli keskimäärin 4 620 kg/h ja PL1:lle syötettävän veden määrä 1 190 kg/h.

9.3. ESIPESURI

Esipesurin kokonaisvesitasetarkastelun tulos on esitetty liitteessä 17. Savukaasun kosteudet on huomioitu vain pesurissa haihtuneen veden määränä. Sisääntulevan ja ulosmenevän savukaasun kosteuksia ei siis ole erikseen määritetty.

9.3.1. Välipisaranerottimen huuhtelu

Pesurien välissä olevan pisaranerottimen huuhteluun käytettävän prosessiveden (virta 7a) keskimääräisen kulutuksen määrittäminen on esitetty prosessiveden kulutuksen kohdalla luvussa 9.1. Keskimääräiseksi virtaukseksi saatiin 840 kg/h.

9.3.2. Prosessivesi

Esipesuriin syötetyn prosessiveden (virta 7f) keskimääräisen kulutuksen määrittäminen on esitetty prosessiveden kulutuksen kohdalla luvussa 9.1. Keskimääräiseksi virtaukseksi saatiin 630 kg/h.

9.3.3. Kierrätysvesi

Esipesuriin syötetyn kierrätysveden keskimääräinen virtaus (virta 16) määritettiin Controlotron'n ultraäänivirtausmittarin ja venttiilin LXV-2833.2 aukiolotietojen perusteella. Virtausmittarilla saatiin venttiilin ollessa auki kierrätysveden massa-virtaukseksi 1 230 kg/h olettaen veden tiheydeksi 1 000 kg/m³. Virtausmittaus

onnistui hyvin verrattuna muihin mittauksiin, sillä putki oli terästä. Damaticin trendeistä määritettiin 38,8 h venttiilin kokonaisaukioloajaksi 104 h:n aikana, mistä saatiin keskimääräiseksi kierrätysvesivirtaamaksi esipesuriin 460 kg/h.

9.3.4. Kalkkimaito

Esipesuriin syötetyn kalkkimaidon (virta 8c) virtausta koetettiin mitata siirrettävällä ultraäänivirtausmittarilla. Mittaaminen ei kuitenkaan onnistunut todennäköisesti kalkkimaidon suuren kiintoainepitoisuuden vuoksi, mikä saattoi vaikeuttaa ultraäänen kulkua nesteessä. Kalkkimaitovirtauksen suuruutta arvioitiin kalkkimaidon valmistukseen syötetyn prosessivedenkulutuksen ja PL1:n kalkkimaidon jakautumisen HCl-pesurin ja SO₂-pesurin välillä avulla. Kalkkimaidon kulutukseksi koko PL2:n kaasunpuhdistussysteemeissä saatiin prosessiveden kulutuksen avulla 690 kg/h, kuten luvussa 9.1 on esitetty. PL1:llä kalkkimaitoa kului HCl-pesuriin 330 kg/h ja SO₂-pesuriin 380 kg/h. Mikäli PL2:lla kalkkimaitosyöttöjen suhde pesureihin on sama, saadaan esipesurin kalkkimaitovirtaukseksi 320 kg/h.

9.3.5. Poistovirtaus

Esipesurin kierrätysvirrasta kolmivaihereaktorin ensimmäiseen osaan poistettavan pesuliuoksen (virta 14) virtausta tarkkailtiin jatkuvatoimisen mittauksen avulla. Kun veden tiheydeksi oletettiin 980 kg/m³ saatiin veden keskimääräiseksi massavirraksi 1 130 kg/h vaihteluvälin ollessa 0 – 2 970 kg/h:aan.

9.3.6. Haihtuminen

Esipesurissa haihtuneen veden määrä laskettiin pesurin kokonaisvesitasesta edellä esitettyjen virtausten avulla. Haihtuneen veden massavirraksi saatiin 1 100 kg/h.

9.4. JÄLKIPESURI

Jälkipesurin kokonaisvesitasetarkastelun tulos on esitetty liitteessä 18. Savukaasun kosteudet on huomioitu vain pesurissa haihtuneen veden määränä. Sisääntulevan ja ulosmenevän savukaasun kosteuksia ei siis ole erikseen määritetty.

9.4.1. Yläpisanerottimen huuhtelu

Jälkipesurin jälkeen olevan pisanerottimen huuhteluun käytettävän prosessiveden (virta 7b) kulutuksen määrittäminen on esitetty luvussa 9.1. Keskimääräiseksi virtaukseksi saatiin 320 kg/h.

9.4.2. Prosessivesi

Jälkipesuriin syötetyn prosessiveden (virta 7e) keskimääräisen kulutuksen määrittäminen on esitetty prosessiveden kulutuksen kohdalla luvussa 9.1. Keskimääräiseksi virtaukseksi saatiin 660 kg/h.

9.4.3. Kierrätysvesi

Periaatteessa jälkipesuriin syötetään pesurin pinnankorkeuden perusteella ensisijaisesti kierrätysvettä puskurisäilöstä (virta 19) prosessiveden ohella samaan tapaan kuin esipesuriinkin. Linjassa oleva reikälevy on kuitenkin ollut tukossa, minkä takia virtaukseksi saatiin venttiilin auki ollessakin 0 kg/h. Venttiilin auettua kierrätysvesilinja ei tärisnyt läheskään yhtä rajusti kuin esipesurin vastaava linja, mistä oli myös pääteltävissä, ettei putkessa ollut virtausta.

9.4.4. Poistovirtaus

Jälkipesurin kierrätysvirrasta kolmivaihereaktorin ensimmäiseen osaan poistettavan pesuliuoksen (virta 28) linjassa on jatkuvatoiminen virtausmittaus. Kyseisen virtauksen positio oli kuitenkin sekoittunut XIS-järjestelmässä, eikä virtauksen suuruudesta täten saatu tarkastelujakson ajalta jatkuvatoimisen mittauksen tulok-

sia. Virtauksen keskimääräinen suuruus laskettiin valvomoraporttien arvoista, joita oli kirjattu ylös 4 tunnin välein. Virtauksen suuruudeksi saatiin näin laskien 520 kg/h.

9.4.5. Haihtuminen

Jälkipesurissa haihtuneen veden määrä laskettiin pesurin kokonaisvesitaseesta edellä esitettyjen virtausten avulla. Haihtuneen veden massavirraksi saatiin 810 kg/h.

9.5. SÄILIÖT

PL2:n savukaasunpuhdistussysteemiin liittyvien säiliöiden tase on esitetty liitteessä 19. Pesurien ja jäähdytysreaktorin kohdalla on jo esitetty useimpien virtauksien määrittäminen. Jäljempänä on esitetty tähän mennessä tuntemattomien virtausten määrittäminen.

9.5.1. Kalkkimaito kolmivaihereaktoriin

Sekä kolmivaihereaktorin ensimmäiseen että toiseen osaan johdetaan kalkkimaitoa kolmivaihereaktorin pH-arvon perusteella.

9.5.2. Vesi kolmivaihereaktorista sedimentointisäiliöön

Kolmivaihereaktorista sedimentointisäiliöön johdettu vesimäärä on laskettu kolmivaihereaktorin taseen perusteella. Liitteestä 19 käy ilmi reaktoriin sisään menevien virtauksien suuruudet, joiden perusteella sedimentointisäiliöön johdetun vesimäärän suuruudeksi saatiin 1 740 kg/h.

9.5.3. Kiintoaineen mukana poistuva vesi

Suotopuristimen sakan mukana systeemistä poistuvan veden määrä on arvioitu laskemalla kalkkimaidon kulutuksen ja suotopuristimen sakan kosteuden perusteella samoin eli samalla tavalla kuin PL1:n kohdalla. Sakan on oletettu olevan kokonaan kalsiumsulfaattidihydraattia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja kaiken kalkkimaidon kalsiumin päätyvän kyseiseksi lopputuotteeksi. Laskelmat suoritettiin samaan tapaan kuin liitteessä 15 esitetyt PL1:n kipsin kosteuden laskelmat. Veden massavirraksi saatiin noin 70 kg/h, kun sakan kosteutena käytettiin 37,5 p-%, kalkkimaidon kulutuksena 690 kg/h ja kalkkimaidon tiheytenä 1 092 kg/m³.

9.6. ANALYSOITUJA PITOISUUKSIA

PL2:n vesitasetarkastelun aikana otettujen näytteiden analyysitulokset on esitetty liitteessä 22. Näytteitä otettiin pesurien kierrätysvirroista, puskurisäiliöstä ja prosessivedestä kerran vuorokaudessa sekä lisäksi kalkkimaidosta ja suotopuristimen sakasta kaksi kertaa tarkastelujakson aikana. Myös savukaasun HCl- ja SO₂-pitoisuudet määritettiin. Koska laitevalmistajan ohjeista ei löytynyt kattavasti vastaavien pitoisuuksien suositusarvoja, on PL2:n analyysituloksia verrattu laitevalmistajan suositusten sijaan PL1:n vastaaviin tuloksiin.

9.6.1. Savukaasu ennen ja jälkeen pesurien

Savukaasun HCl- ja SO₂-pitoisuudet ennen ja jälkeen pesurien on esitetty taulukossa 13. Pitoisuudet ennen pesureita mitattiin savukaasukanavasta kattilan jälkeen ennen jäähdytysreaktoria samaan tapaan kuin PL1:llä. Mittaukset suoritettiin noin tunnin pituisina ajanjaksoina kunakin päivänä. Ulostulevan savukaasun pitoisuudet ovat piipussa mitattuja jatkuvatoimisten mittaustulosten keskiarvoja vastaavalta aikaväliltä kuin sisäänmenevän savukaasun pitoisuudetkin.

Taulukko 13. PL2:n savukaasun HCl- ja SO₂-pitoisuudet ennen ja jälkeen savukaasunpuhdistussysteemiä.

	HCl mg/Nm3		SO2 mg/Nm3	
	sisään	ulos	sisään	ulos
15.11.	-	-	-	-
16.11.	1883	0	1283	4,9
17.11.	335	0	558	0,1
18.11.	505	0,1	608	0,1
19.11.	641	0	1060	0,1

9.6.2. Esipesurin kierrätysvirta

Esipesurin kierrätysvirrasta analysoitiin samoin menetelmin kuin PL1:n HCl-pesurin kierrätysvirrasta pH, tiheys, kiintoainepitoisuus, kalsium- ja kloridikon-sentraatit. Tuloksia on vertailtu PL1:n vastaaviin tuloksiin taulukossa 14.

Taulukko 14. PL2:n esipesurin kierrätysvirran pitoisuuksia tarkastelujakson labo-ratorioanalyysien perusteella verrattuna PL1:n vastaaviin tuloksiin.

yksikkö		PL2 esipesuri	PL1 HCl-pesuri
pH	-	1,5	0,5
tiheys	(kg/m ³)	1 060	1 055
ka	(p-%)	0,72	2,1
Ca ²⁺	(mg/l)	26 380	19 280
Cl ⁻	(mg/l)	47 020	43 580

9.6.3. Jälkipesurin kierrätysvirta

Jälkipesurin kierrätysvirrasta analysoitiin samaan tapaan kuin PL1:n SO₂-pesurin kierrätysvirrasta pH, tiheys, kiintoainepitoisuus, kloridikonsentraatio sekä kiinto-aineesta kalsiumsulfiitin ja kalsiumsulfaatin massaosuudet. Tuloksia on vertailtu PL1:n vastaaviin tuloksiin taulukossa 15.

Taulukko 15. PL2:n jälkipesurin kierrätysvirran pitoisuuksia tarkastelujakson laboratorioanalyysien perusteella verrattuna PL1:n vastaaviin tuloksiin.

yksikkö		PL2 jälkipesuri	PL1 SO ₂ -pesuri
pH	-	6,4	6,4
tiheys	(kg/m ³)	1 018	1 105
ka	(p-%)	3,4	17,4
Cl ⁻	(mg/l)	2 888	3 520
CaSO ₃ *1/2H ₂ O	(p-%)	1,2	1,7
CaSO ₄ *2H ₂ O	(p-%)	99,5	97,7

Jälkipesurin kierrätysvirran tiheys, 1 018 kg/m³, poikkesi huomattavasti suositusarvosta 1 070 kg/m³, mikä oli tiedossa jo etukäteen. Jälkipesurin kierrätysvirran kiintoaineen todettiin samoin menetelmin kuin PL1:n kohdalla olevan 99,5 %:sti kalsiumsulfaattidihydraattia ja 1,2 p-%:sti hapettumatonta kalsiumsulfiittia määritysten virherajojen ollessa noin 1 %. Kiintoaineen kalsiumsulfaattipitoisuus tarkastettiin, koska näytteissä vaikutti silmämääräisesti olevan huomattavan paljon kellertävänruskeaa sakkaa, joka laskeutui huonosti ja saattoi olla kalsiumsulfiittia. Kalsiumsulfiittipitoisuudet määritettiin varmuuden vuoksi molemmista faaseista yhdessä ja erikseen. Pitoisuudet olivat kuitenkin suhteellisen pieniä, noin prosentin luokkaa kaikissa tapauksissa.

9.6.4. Puskurisäiliön vesi

Puskurisäiliön vedestä analysoitiin samaan tapaan kuin PL1:n kierrätysvedestä tiheys, kiintoainepitoisuus ja kloridikonsentraatio Tuloksia on vertailtu PL1:n vastaaviin tuloksiin taulukossa 16.

Taulukko 16. PL2:n puskurisäiliön veden pitoisuuksia tarkastelujakson laboratorioanalyysien perusteella verrattuna PL1:n kierrätysveden tuloksiin.

yksikkö		PL2	PL1
tiheys	(kg/m ³)	1 015	1 000
ka	(p-%)	0,02	0,48
Cl ⁻	(mg/l)	12 504	2 332

9.6.5. Prosessivesi

Prosessivedestä analysoitiin samaan tapaan kuin PL1:n prosessivedestä johtokyky, kloridi-, sulfaatti- ja nitraattikonsentraatiot. Tuloksia on vertailtu PL1:n vastaaviin tuloksiin taulukossa 17.

Taulukko 17. PL2:n prosessiveden pitoisuuksia tarkastelujakson laboratorioanalyysien perusteella verrattuna PL1:n vastaaviin tuloksiin.

	yksikkö	PL2	PL1
johtokyky	(mS/cm)	1 955	3 612
Cl ⁻	(mg/l)	422	946
SO ₄ ²⁻	(mg/l)	85	147
NO ₃ ⁻	(mg/l)	9,2	< 5,0

10. JÄLKIPESURIN TIHEYSKOE

Kokeen tarkoituksena oli nostaa PL2:n jälkipesurin kiintoainepitoisuus laitevalmistajan suosittamalle tasolle sulkemalla pesurin poistovirtaus kokonaan. Lisäksi tarkkailun kohteena oli kierrätysvirran tiheysmittarin toimivuus.

10.1. TAUSTA

Laitevalmistajan mukaan PL2:n jälkipesurin kierrätysvirran kiintoainepitoisuuden tulisi olla välillä 80 – 100 kg/m³ [30]. Molempien faasien yhteisenä tiheytenä tämä vastaa noin 1060 – 1080 kg/m³, sillä 60 °C:isen veden tiheys on 983 kg/m³ [38]. Käytännössä jälkipesuria on ajettu aina suosituksia pienemmällä kiintoainepitoisuudella [26]. Esimerkiksi viikon 47 laboratorioanalyysien perusteella kierrätysvirran keskimääräinen tiheys oli 1 017 kg/m³. Ainakin osasyynä matalaan tiheyteen on ollut jälkipesurin poistovirtauksen säätäminen. Alunperin virtauksen suuruutta oli tarkoitus säätää kierrätysvirran radioaktiivisen tiheysmittauksen perusteella. Käytännössä tiheysmittari on kuitenkin aina näyttänyt liian pieniä lukemia eikä Damaticiin eikä XIS:iin ole välittynyt muita lukemia kuin 1 000 kg/m³, koska kyseisen tiheysposition skaalan alarajana on juuri 1 000 kg/m³.

10.2. TOTEUTUS

Koe aloitettiin tiistaina 30.11.04 noin kello 13 laskemalla jälkipesurin pinnankorkeus 3,8 metriin eli mahdollisimman alas, minkä jälkeen suljettiin poistovirtauksen venttiili. Pinnankorkeuden noustua reilun vuorokauden aikana noin 4,9 metriin laitettiin jälkipesurin jälkeisen pisanerottimen huuhtelut pois päältä. Seuraava huuhtelu suoritettiin manuaalisesti noin vuorokauden kuluttua, jotta pinnan-

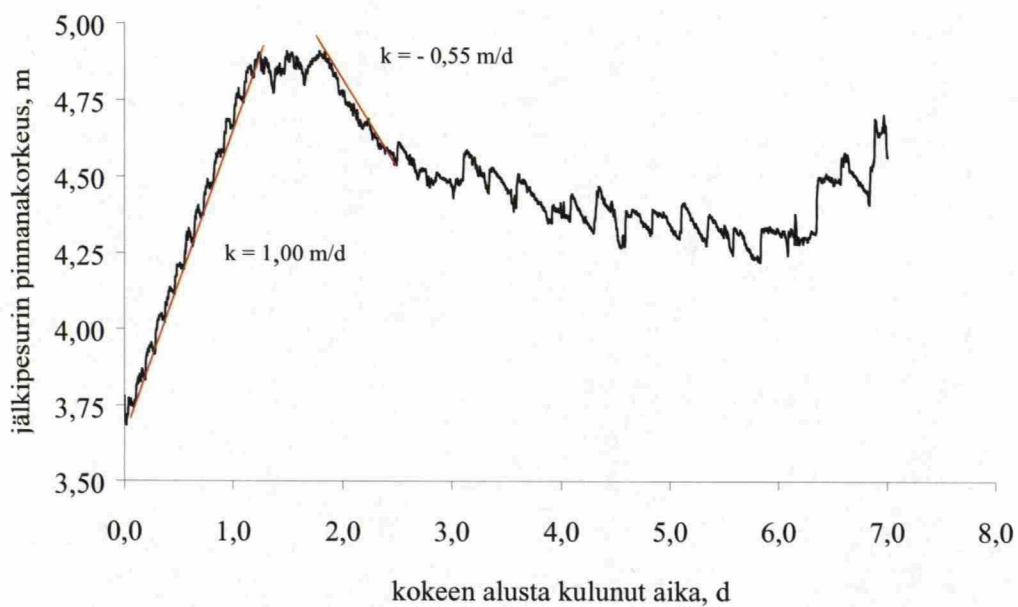
korkeus pääsi laskemaan noin 4,5 metriin. Seuraavien vuorokausien aikana huuhtelut suoritettiin noin 6 tunnin välein, tällöin pesurin pinnankorkeus pysyi suhteellisen stabiilina. Kuvassa 15 on esitetty jälkipesurin pinnankorkeuden vaihtelu kokeen aikana.

Jälkipesurin kierrätysvirrasta otettiin alussa 4 tunnin ja lopussa 8 tunnin välein näytteet, joista määritettiin laboratoriossa massan ja tilavuuden perusteella tiheys. Näytteenottohetkellä kirjattiin ylös myös paikallisen tiheysmittarin näyttämä lukema.

Kokeen aikana tarkkailtiin jälkipesuriin syötettävän kalkkimaitovirtauksen suuruusluokkaa Damaticiin piirtyvän kalkkimaidon säätöventtiilin asennon avulla. Lisäksi tulostettiin 24 tunnin trendit pisaranerottimien huuhteluventtiilien aukioaloista huuhteluajankohtien selvittämistä varten. XIS-tietojärjestelmästä haettiin kokeen ajalta minuuttiarvot jälkipesurin kierrätysvirran tiheydestä, pH-arvosta, savukaasun SO₂-pitoisuudesta piipussa, prosessiveden kokonaiskulutuksesta, esipesurin poistovirtauksen suuruudesta sekä PL1:lle johdettavan veden määrästä.

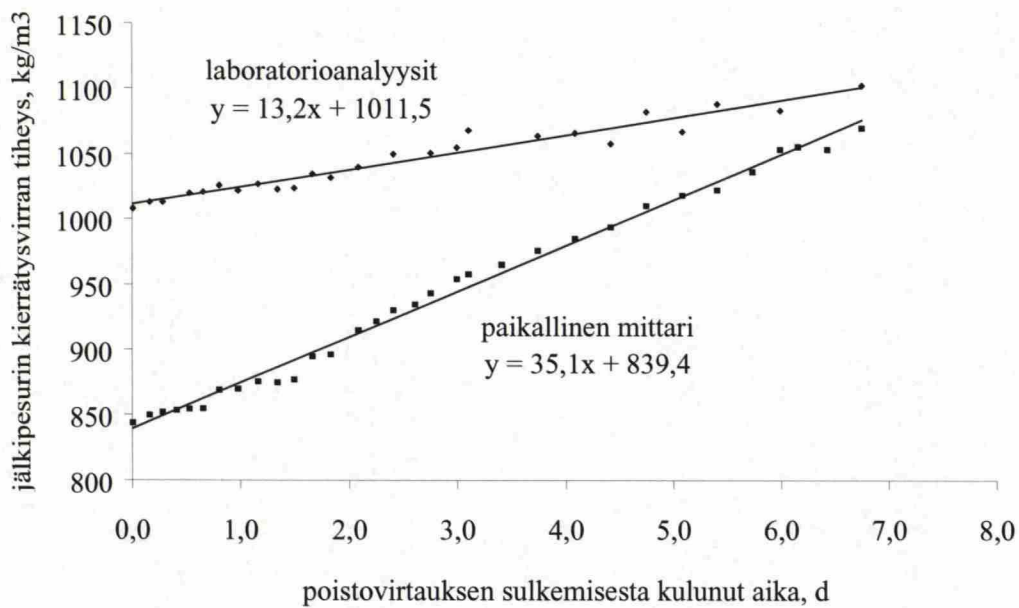
10.3. TULOKSET

Kuvasta 15 ilmenee jälkipesurin pinnankorkeuden nouseminen kokeen aikana. Alun 1,25 vuorokauden pinnankorkeudet sovitettiin suoralle, jonka kulmakertoimiksi saatiin 1,00 m/d. Pisaranerottimien huuhteluiden ollessa normaalista päällä nousi jälkipesurin pinnankorkeus siis $1,00 \text{ m/d} = 0,042 \text{ m/h}$. Pinnankorkeuden laskunopeudeksi saatiin neljän eri laskusuuden kulmakertoimien keskiarvona $0,55 \text{ m/d} = 0,023 \text{ m/h}$.



Kuva 15. Jälkipesurin pinnankorkeuden vaihtelu ajan funktiona tiheyskokeen aikana.

Jälkipesurin kierrätysvirran tiheys kasvoi kokeen aikana, eli noin 7 vuorokaudessa, laboratorioanalyysien perusteella 1 008:sta 1 102:een kg/m^3 : Paikallisen tiheysmittarin lukemakin nousi kokeen aikana tasaisesti, 843:sta 1 070:een kg/m^3 . Kuvassa 16 on esitetty molempien tiheyslukemien kasvu kokeen aikana. Kuvasta käy ilmi, että tiheysmittarin virhe pieneni tiheyden kasvaessa. Paikallisen mittarin lukeman noustua yli 1 000 kg/m^3 :n nousi Damaticin tiheyslukemakin yli 1 000 kg/m^3 :n.



Kuva 16. Jälkipesurin kierrätysvirran tiheyden kasvu ajan funktiona laboratorioanalyysien ja paikallisen tiheysmittarin perusteella tiheyskokeen aikana.

10.4. TULOSTEN TARKASTELU

Jälkipesurin kierrätysvirran tiheyttä ei saatu kasvatettua laitevalmistajan suosittelemalle tasolle pelkästään sulkemalla poistovirtaus. Pisaranerottimen huuhteluväliä täytyi myös pienentää pesurin pinnankorkeuden hallitsemiseksi.

Tiheysmittari todettiin kokeen aikana toimivaksi; se tosin näytti liian pieniä lukuja. Mittari siis kaipaa kalibrointia. Jälkipesurin poistovirtauksen käsisäätöisen venttiilin voisi myös korvata säätöventtiilillä, joka avautuu jälkipesurin tiheyden perusteella, kuten laitevalmistaja on alun perin suunnitellut.

11. PÄÄTELMÄT JA PARANNUSEHDOTUKSET

11.1. JÄLKIPESURI

PL1:n ja PL2:n savukaasunpuhdistussysteemin rikkipesurien välinen oleellinen ero liittyy pesuliuoksen kierrätykseen. PL1:llä pesuliuoksen kierrätysysteemi on tavallaan kaksinkertainen, sillä normaalin pesurin pohjasta suuttimille tapahtuvan kierrätyksen ohella pesuliuosta kierrätetään aika ajoin syklonin avulla kierrätys-veisäiliön kautta takaisin SO₂-pesurille sisäisen pisanerottimen huuhteluun. PL2:n jälkipesurin kierrätysvirrassa ei ole vastaavaa syklonia.

PL2:n jälkipesuriinkin johdetaan pisanerottimen huuhteluvesiä, mikä muodostuu ongelmaksi, sillä pesurin pinnankorkeus kasvaa liian nopeasti eikä pesuliuoksen tiheys ehdi kasvaa laitevalmistajan suosittamalle tasolle. Noin viikon aikana saatiin jälkipesurin tiheys nostettua suositetulle tasolle sulkemalla poistovirtaus ja säännöstelemällä huuhteluita. Kokeen loputtua tiheys kuitenkin laski nopeasti edellisiin lukemiin, minkä perusteella vaikuttaa, että jälkipesuri on alun perin suunniteltu mahdottomaksi ajaa ohjearvojen mukaisesti.

Jotta jälkipesurin tiheys saataisiin pysymään suositetulla tasolla, täytyy pesuliuoksen viipymäaika pesurin kierrätyssesteemissä kasvattaa. Pelkästään poistovirtausta pienentämällä tämä ei onnistu, mikä tuli osoitettua tiheyskokeessa. Pesuriin ohjattavia vesiä voisi säännöstellä vaihtoehtoisesti seuraavin toimenpitein:

- pisanerottimen huuhtelusekvenssin harvennus
- pisanerottimen huuhteluvesien ohjaus muualle
- syklonin lisäys prosessiin

Lisäksi pesuliuoksen riittävä sekoitus ja hapetusilmasyöttö jälkipesuriin ovat oleellisia tekijöitä pesurin kiintoainepitoisuuden kannalta. Hapettumattomat sulfiitit nimittäin kerääntyvät sulfaatteja herkemmin laitteiden pinnoille kuten luvussa 4 on esitetty. Hapettumiseen puolestaan vaikuttaa pesurin pH-arvo, joka hapettumisen kannalta olisi optimissaan arvossa 4,5.

Pesuliuoksessa olevien kalsiumsulfaatin siemenkiteiden määrä ja laatu vaikuttavat kiintoainepitoisuuden kasvunopeuteen ja toisaalta myös pesurin puhdistustehokkuuteen. Kiteiden kokoa ei tässä työssä tutkittu, mutta silläkin kirjallisuusselvityksen valossa on merkitystä juuri kiteiden kasvunopeuteen.

11.1.1. Huuhtelusekvenssin harvennus

Jälkipesurin jälkeisen pisaranerottimen huuhteluvesimäärää pienentämällä saataisiin jälkipesurin pinnankorkeuden nousua hillittyä. Haittapuolena tässä on kuitenkin vaara pisaranerottimen liiallisesta likaantumisesta, jota on vaikea havainnoida. Huuhteluventtiilien aukioloajat ovat jo nykyisellään neljänneksen laitevalmistajan suositlamasta ajasta, kuten luvussa 7.5 on esitetty. Toista jälkipesurin jälkeistä pisaranerotinta ei huuhdella ollenkaan, mistä aiheutuu huomattavat kiintoainekasaumat jälkimmäiseen erottimeen. Tämän vuoksi ensimmäisen erottimen huuhteluvesimääriä ei liene viisasta ryhtyä entisestään pienentämään. Minimissään tarvittavan huuhteluveden määrää on hankalaa tutkia, sillä käytännössä pisaranerottimen kiintoainekasautumia pääsee tarkastelemaan vain seisokkien aikana, eli muutamia kertoja vuodessa. Pisaranerottimen molempien puolien välillä on kyllä paine-eron mittausta, josta periaatteessa voi päätellä erottimen likaisuusasteen. Käytännössä mittari on kuitenkin näyttänyt jo pitkään 0,0 mbar.

11.1.2. Huuhteluvesien ohjaus muualle

Ohjaamalla jälkipesurin jälkeisen pisaranerottimen huuhteluvedet muualle kuin jälkipesuriin pystyttäisiin jälkipesurin pinnankorkeuden nousua hillitsemään. Esimerkiksi PL1:llä vastaavan pisaranerottimen huuhteluvedet ohjautuvat SO₂-

pesurin pinnankorkeuden ollessa liian suuri HCl-pesuriin. Huuhteluvedet voisi periaatteessa myös ohjata puskurisäiliöön. Tällöin kuitenkin puskurisäiliöstä jälkipesuriin johtavassa linjassa oleva tukos olisi syytä poistaa, jotta jälkipesuriin ei tarvitsisi syöttää prosessivettä.

11.1.3. Syklonin lisäys prosessiin

Jotta jälkipesurin kierrätysvirran tiheys saataisiin pysymään suositetulla tasolla, voisi jälkipesurin kierrätysvirtaan lisätä hydrosyklonin samaan tapaan kuin PL1:llä on. Sykloni käynnistyisi pesurin pinnankorkeuden ylitettyä tietyn rajan ja poistaisi pesurista liian veden palauttaen arvokkaat kiintoaineet takaisin.

11.2. VEDET PL2:LTA PL1:LLE

Johdettaessa normaaliajossa PL2:lta vesiä PL1:n liettämissäiliöön lisääntyy PL2:lla prosessiveden kulutus lähes saman verran kuin PL1:lle syötetään vettä. PL2:lta PL1:lle syötetyn veden määrä oli 1 190 kg/h kun samaan aikaan PL2:n puskurisäiliöön syötettiin n. 1 410 kg/h prosessivettä. PL1:n siis kuluttaa PL2:n kautta noin 1 200 kg/h prosessivettä, joka menee PL1:llä liettämissäiliöstä syötösäiliön kautta suoraan haihdutukseen.

PL2:n jäähdytysreaktorille syötetyn veden määrä oli tarkastelujakson aikana 1 730 kg/h, mikä on samaa suuruusluokkaa kuin PL2:lta PL1:lle syötetyn veden määrä, joten esim. jäähdytysreaktorin prosessihäiriötilanteessa ei PL2:n vesien ajaminen PL1:lle pitäisi tuottaa ongelmia. Nykyisin jäähdytysreaktorin häiriöt on kuitenkin harvinaisempia kuin PL2:n alkuaikoina, sillä jälkipesurin poistovirtauskin ohjataan suotopuristimen kautta jäähdytysreaktorille. Aiemmin jälkipesurin poistovirtaus ohjautui suoraan puskurisäiliöön ja sitä kautta jäähdytysreaktorille aiheuttaen siellä pahoja häiriöitä.

12. YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli selvittää PL1:n ja PL2:n savukaasupesurien vesitaseet sekä vertailla pesurien nykyisiä ajotapoja laitevalmistajien antamiin ohjeisiin. Päämääränä oli käytetyn veden määrän vähentäminen pesurien puhdistuskyvyn kärsimättä.

Kirjallisuusosassa tarkasteltiin lyhyesti eri menetelmiä rikkidioksidin poistamiseksi savukaasuista. Tarkemmin paneuduttiin märkäkalkkiprosessien kemiaan ja kiintoaineen saostumiseen liittyviin ongelmiin. Kirjallisuuden perusteella laitteen sisäpinnoille muodostuvan kovan kerrostuman pääasialliseksi aiheuttajaksi todettiin hapettumaton kalsiumsulfiitti. Pesurin korkea pH-arvo havaittiin edulliseksi rikkidioksidin absorption kannalta, kun taas sulfiittien hapettumisen kannalta optimi-pH-arvo olisi noin 4,5. Hapettumisen kannalta oleellisiksi tekijöiksi todettiin riittävä sekoitus, hapetusilmasyöttö ja viipymäaika pesurissa.

Molemmilla polttolinjoilla suoritettiin noin viikon pituiset tarkastelujaksot savukaasupesurien vesitaseiden selvittämiseksi. Jatkuvatoimisten mittausten tulokset saatiin laitoksen prosessitietokannasta. Lisäksi suoritettiin virtausmittauksia Controltronin siirrettävällä ultraäänivirtausmittarilla. Prosessista otettiin myös näytteitä, jotka analysoitiin Ekokemin laboratoriossa. Savukaasumittaukset suoritettiin kattilan jälkeen kerran vuorokaudessa noin tunnin pituisina jaksoina.

PL2:n jälkipesurin kiintoainepitoisuuden kasvattamiseksi laitevalmistajan suositamalle tasolle suoritettiin noin viikonpituisen koeajo. Jälkipesurin poitovirtaus suljettiin, ja pesurin pinnankorkeutta säädeltiin säännöstelemällä pesuriin tulevan pisananerottimen huuhteluvesimäärää. Jälkipesurin kierrätysvirran tiheydenkasvua tarkkailtiin ottamalla sopivin väliajoin näytteitä, joista laboratoriossa määritettiin tiheys. Lisäksi tarkkailtiin tiheysmittarin toimintaa kirjaamalla paikallisen näytön lukemat näytteenottohetkillä.

Molempien polttolinjojen vesitaseet saatiin selvitettyä. PL1:n vesitaseen virheeksi jäi 860 kg/h ja PL2:n 260 kg/h. PL1:n prosessiveden kulutukseksi saatiin 3 300 kg/h ja PL2:n 4 600 kg/h. Lisäksi PL1:n havaittiin kuluttavan normaaliajossa prosessivettä PL2:n kautta noin 1 200 kg/h. PL2:n puskurisäiliöön nimittäin ajettiin tarkastelujakson aikana 1 410 kg/h prosessivettä, josta 1 190 kg/h johdettiin suoraan PL1:n liettämissäiliöön ja sitä kautta PL1:n haihdutukseen.

Jälkipesurin tiheyskokeen aikan saatiin pesurin kiintoainepitoisuus nostettua laitevalmistajan suosittamalle tasolle säännöstelemällä pesuriin syötettyä pisanerotimen huuhteluvesimäärää. Jälkipesurin tiheysmittarin havaittiin toimivan, mutta näyttävän systemaattisesti liian pieniä lukemia.

Jälkipesurin kierrätysvirran viipymäaika pesurissa todettiin liian pieneksi. Asian korjaamiseksi ehdotettiin esimerkiksi syklonin hankkimista prosessiin tai pisanerotimen huuhteluvesimäärien rajoittamista. Lisäksi tiheysmittarin kalibrointi ja puskurisäiliöstä jälkipesuriin johtavassa linjassa olevan tukoksen poistaminen olisi syytä suorittaa. Normaaliajotilanteessa vesien johtaminen PL2:lta PL1:lle ei vaikuta kovin mielekkäältä, sillä käytännössä tällöin johdetaan PL2:lta prosessivettä suoraan PL1:n haihdutukseen. Mikäli PL2:lla sattuu olemaan ylimäärin vettä, on kyseinen ratkaisu kuitenkin perusteltu.

LÄHDELUETTELO

1. Hämälä, S., Laine, J., Vesa, P., *Ilmansuojelutekniikka, Tammertekniikka*, Jyväskylä 1992.
2. *Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta*, 15.5.2003/362.
3. *Valtioneuvoston päätös ongelmajätteen poltosta*, 28.8.1997/842.
4. *Ekokem, ympäristö ja yhteiskunta*, ympäristöselonteko, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2003.
5. Nevers, N., *Air Pollution Control Engineering*, 2. painos, McGraw-Hill, Singapore 2000.
6. Kohl, A., Riesenfeld, N., *Gas Purification*, 5. painos, Gulf Publishing Company, Houston 1997, ss. 469 – 647.
7. Kirk, R. E., Othmer, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, 4. painos, John Wiley & Sons, Inc., New York 1993.
8. Kemmer, F. A., *The NALCO Water Handbook*, 2. painos, Nalco Chemical Company, McGraw-Hill, New York 1988.
9. Ho, C.-S., Shih, S.-M., Liu, C.-F., Chu, H.-M., Lee, C.-D., Kinetics of the Sulfation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at low Temperatures, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **41**(2002).
10. Anon., Espoolainen Pocotec tekee rikinpoistolaitoksen Kiinaan, *Taloussanommat* 18.1.2005.
11. Tatani, A., Imai, T., Fujima, Y., Effect of Mn^{2+} on Sulfite Oxidation in Lime-stone Scrubbing, *Energy & Fuels*, **18**(2004).

12. Lancia, A., et al., Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process, *Chemical Engineering Science*, **54**(1999).
13. Prisciandro, M., Lancia, A., Musmarra, D., Calcium Sulfate Dihydrate Nucleation in the Presence of Calcium and Sodium Chloride Salts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(2001).
14. Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. painos, McGraw-Hill, New York 1999.
15. Nolan, P.S., *Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants*, The Babcock & Wilcox Company, Ohio 2000.
16. Rogers, K.J., *Wet FGD Forced Oxidation: A Review of Influencing Factors and a Comparison of Lance and Sparge Grid Air Introduction Methods*, The Babcock & Wilcox Company, Ohio 1997.
17. Valimbe, P.S., Malhotra, V.M., Effects of water content and temperature on the crystallization behavior of FGD scrubber sludge, *Fuel*, **81**(2002).
18. Warych, J., Szymanowski, M., Model of the Wet Limestone Flue Gas Desulfurization Process for Cost Optimization, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **40**(2001).
19. Zheng, Y., et al., Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulfurisation plants: pilot-scale experiments, *Fuel*, **81**(2002).
20. Puhtaasti tulevaisuuteen, *Ekokemin jätteenkäsittelyprosessit*, esite, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.
21. Steinmüller Gummersbach, *P & I Diagram HCl – Scrubber*.
22. Tähtinen, J., *PLI:n HCl-pesuri*, työohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2000.
23. Steinmüller Gummersbach, *Documentation of overall Flue Gas Cleaning Plant*, Descriptions, Part A1, Vol 1(2), 1999.

24. Steinmüller Gummersbach, *P & I Diagram SO₂ – Scrubber*.
25. Tähtinen, J., *PL1:n SO₂ - pesuri / kipsin erotus*, työohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2000.
26. Tähtinen, J., *Suullinen tiedonanto*, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.
27. Hovi, A., Ladiper 167, *Käyttöturvatieote*, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.
28. Hovi, A., *Nalco Visco 950-N*, *Käyttöturvatieote*, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.
29. Hovi, A., *Nordkalk Ql*, *Käyttöturvatieote*, Ekokem Oy Ab, Riihimäki.
30. Bischoff, *Incineration Line 2 Gas Cleaning*, Operation Manual Ekokem Oy Ab, Vol 1, 1992.
31. Bischoff, *P & I Diagram, Pre Absorber*.
32. Säynäjäkangas, M., *Suullinen tiedonanto*, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 4.10.2004.
33. Bischoff, *P & I Diagram, Spray Absorber Oxidizer*.
34. Sintrol, *Kulkuaikaperiaate, Controlotron 1010 ultraäänivirtausmittarin lyhyt käyttöönotto-ohje*, 2002.
35. Kaila, M., *Ilmansuojelu, päästöt, kaausmaisten HF- ja HCl-yhdisteiden määrittäminen savukaasuista*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2003.
36. Salmi, R., Riutta, O., *Ilmansuojelu, päästöt, rikkidioksidin massakonsentraation määrittäminen*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2000.
37. Ukkonen, H., *Ilmansuojelu, päästöt, savukaasun tilanmäärittäminen*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 1994.
38. Keskinen, K. I., *Kemian laitetekniikan taulukoita ja piirroksia*, nro 845, 8. painos, Otatieto, Espoo 1989.

39. Kaila, M., *Suullinen tiedonanto*, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2005.
40. Honkala, M., *Veden pH-arvon määrittäminen*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.
41. Hellen, H., *Tiheys*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2000.
42. Hellen, H., *Pesurin lietteen kiintoaine*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2000.
43. Hellen, H., *Kationit, IC-menetelmä*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 1999.
44. Honkala, M., *Anionit, IC-menetelmä*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.
45. Kaasalainen, M., *Sulfiitin (SO₂) määrittäminen tislamalla pesurin kiintoaineesta ja kipsistä*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2003.
46. Honkala, M., *Veden sähkönjohtavuuden määrittäminen*, analyysiohje, Ekokem Oy Ab, Riihimäki 2004.

KÄYTETYT LYHENTEET

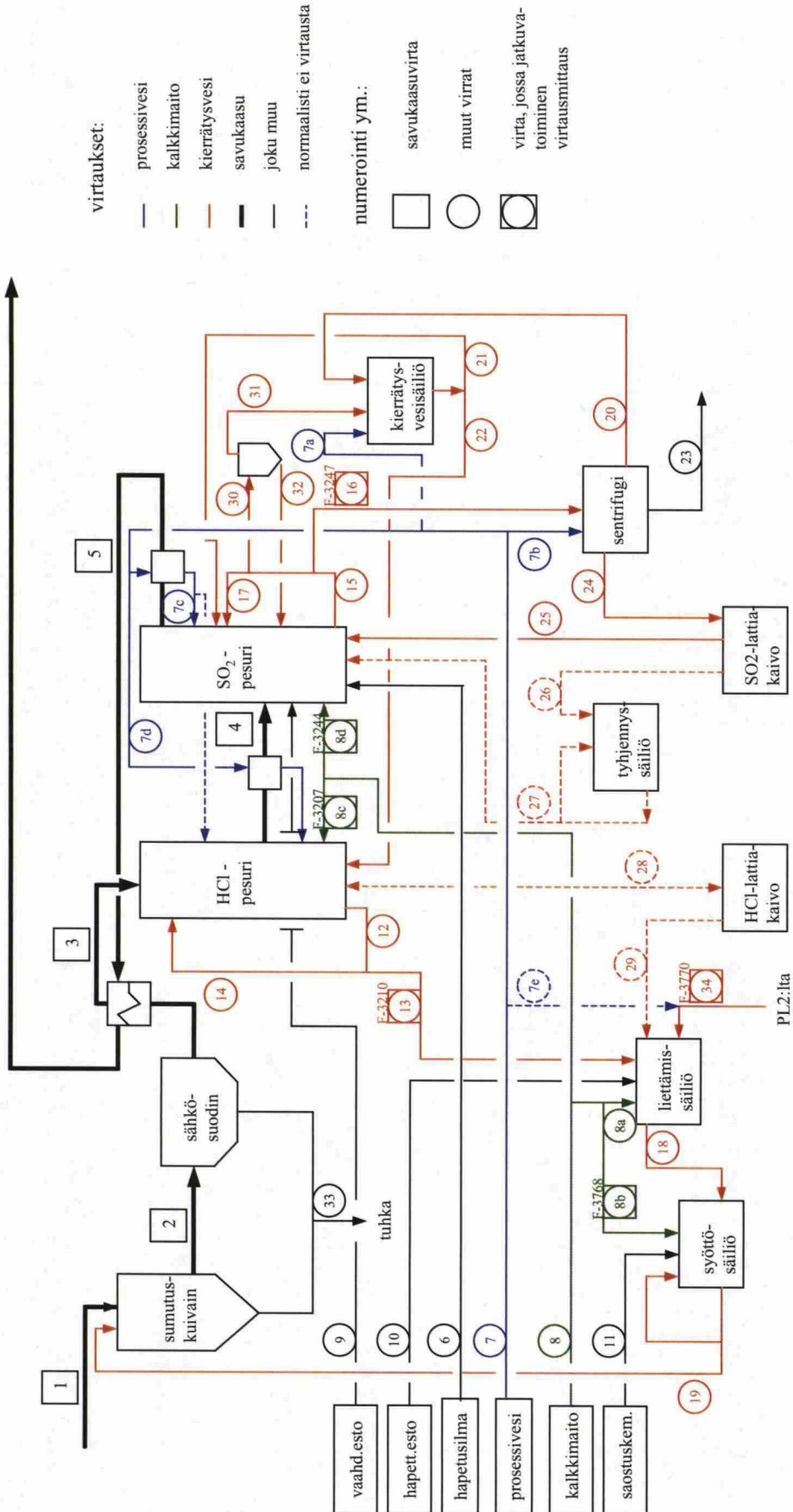
aq	Aqueous, veteen liennut
ka	Kiintoaine
l	Liquid, nestemäinen
s	Solid, kiinteä
L/G	Liquid to gas ratio, nesteen ja kaasun suhde
PL1	Polttolinja 1
PL2	Polttolinja 2
TDS	Total dissolved solid, liuenneiden aineiden kokonaismäärä
SDAP	Spray dryer absorption product, sumutuskuivaimen lopputuote
XIS	Expanding Information System, tietojärjestelmä

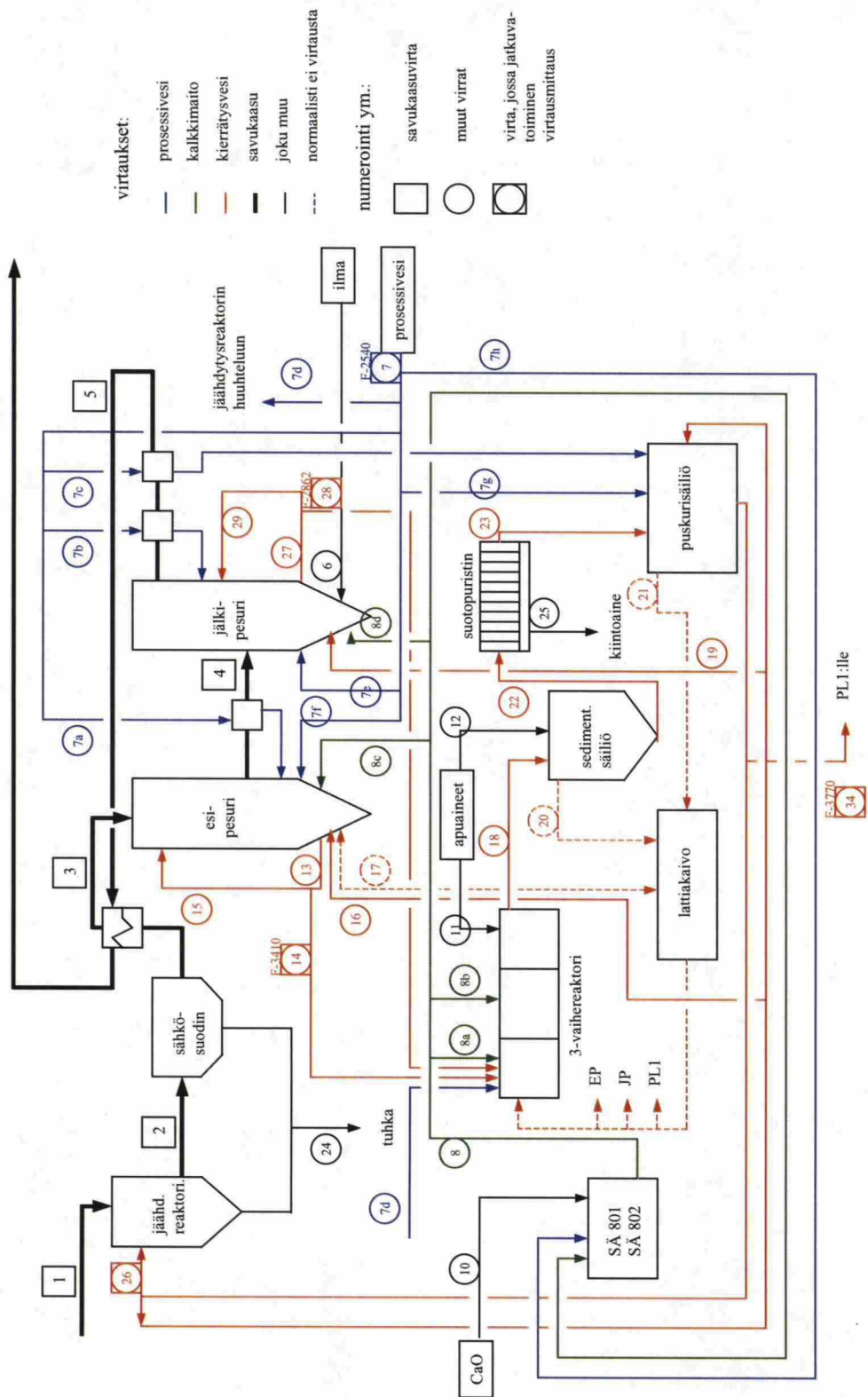
LIITELUETTELO

1. Kaavio PL1:n savukaasupesurien virroista
2. Kaavio PL2:n savukaasupesurien virroista
3. PL1:n savukaasupesurien virrat
4. PL2:n savukaasupesurien virrat
5. PL1:n ja PL2:n savukaasupesurien vertailutaulukko
6. PL1:n sumutuskuivaimen vesitase tarkastelujakson aikana
7. PL1:n HCl-pesurin vesitase tarkastelujakson aikana
8. PL1:n SO₂-pesurin vesitase tarkastelujakson aikana
9. PL1:n neutralointisysteemin ja HCl-lattiakaivon vesitase tarkastelujakson aikana
10. PL1:n sentrifugin, kierrätysvesisäiliön, SO₂-lattiakaivon ja tyhjennysvesisäiliön vesitase tarkastelujakson aikana
11. Savukaasun tietoja ja virtauksia jatkuvatoimisten mittausten perusteella PL1:n vesitasetarkastelun ajalta
12. Aineominaisuuksia ja pinnankorkeuksia jatkuvatoimisten mittausten perusteella PL1:n vesitasetarkastelun ajalta
13. PL1:n analyysituloksia vesitasetarkastelun ajalta
14. PL1:n SO₂-pesurin ulkoisen ja pesurien välissä olevan pisaranerottimen huuhteluveden virtausmittauksen tuloksista poimitut virtauksen nollassa poikkeavat arvot

15. PL1:n kipsin mukana poistuvan veden massavirran laskenta
16. PL2:n jäähdytysreaktorin vesitase tarkastelujakson aikana
17. PL2:n esipesurin vesitase tarkastelujakson aikana
18. PL2:n jälkipesurin vesitase tarkastelujakson aikana
19. PL2:n säiliöiden vesitase tarkastelujakson aikana
20. Savukaasun tietoja ja virtauksia jatkuvatoimisten mittausten perusteella PL2:n vesitasetarkastelun ajalta
21. Aineominaisuuksia ja pinnankorkeuksia jatkuvatoimisten mittausten perusteella PL2:n vesitasetarkastelun ajalta
22. PL2:n analyysituloksia tarkastelujakson ajalta
23. Yhteenveto PL1:n ja PL2:n vesitaseista tarkastelujaksojen ajalta

KAAVIO PL1:N SAVUKAASUPESUREIDEN VIRROISTA



KAAVIO PL2:N SAVUKAASUPESUREIDEN VIRROISTA

PL1:N SAVUKAASUPESUREIDEN VIRRAT

1	savukaasu sumutuskuivaimelle
2	savukaasu sumutuskuivaimelta
3	savukaasu HCl-pesuriin
4	savukaasu SO ₂ -pesuriin
5	savukaasu SO ₂ -pesurista
6	hapetusilma SO ₂ -pesuriin
7	prosessivesi
7a	prosessivesi kierrätysvesisäiliöön
7b	prosessivesi sentrifugille
7c	prosessivesi pisaranerottimille (SO ₂ -pesurin jälk.)
7d	prosessivesi pisaranerottimelle (pesurien väliisä)
7e	prosessivesi liettämissäiliöön
8	kalkkimaito kalkinvalmistuksesta
8a	kalkkimaito liettämissäiliöön
8b	kalkkimaito syöttösäiliöön
8c	kalkkimaito HCl-pesuriin
8d	kalkkimaito SO ₂ -pesuriin
9	vaahdonestoaine SO ₂ -pesuriin
10	hapettumisenestoaine liettämissäiliöön
11	raskasmetallien saostusaine syöttösäiliöön
12	pesuliuos HCl-pesurista
13	pesuliuoksen poisto HCl-pesurin kierrätysvirrasta
14	pesuliuos HCl-pesurin suuttimille
15	pesuliuos SO ₂ -pesurista
16	pesuliuoksen poisto SO ₂ -pesurin kierrätysvirrasta
17	pesuliuos SO ₂ -pesurin suuttimille
18	pesuliuos liettämissäiliöstä syöttösäiliöön
19	pesuliuos syöttösäiliöstä sumutuskuivaimelle
20	suodos sentrifugilta kierrätysvesisäiliöön
21	kierrätysvesisäiliöstä SO ₂ -pesurin pisaranerottimille
22	kierrätysvesisäiliöstä HCl-pesurille
23	kipsi sentrifugilta
24	huuhteluvedet sentrifugilta SO ₂ -lattiakaivoon
25	SO ₂ -pesurilta lattiakaivoon ja päinvastoin
26	SO ₂ -lattiakaivosta tyhjennyssäiliöön
27	tyhjennyssäiliöstä SO ₂ -pesuriin
28	HCl-pesurista lattiakaivoon ja päinvastoin
29	HCl-lattiakaivosta liettämissäiliöön
30	pesuliuos SO ₂ -pesurin kierrätysvirrasta syklonille
31	neste syklonilta kierrätysvesisäiliöön
32	sakka syklonilta SO ₂ -pesuriin
33	tuhka sumutuskuivaimelta ja sähkösuodattimelta
34	suspensio PL2:lta liettämissäiliöön

PL2:N SAVUKAASUPESUREIDEN VIRRAT

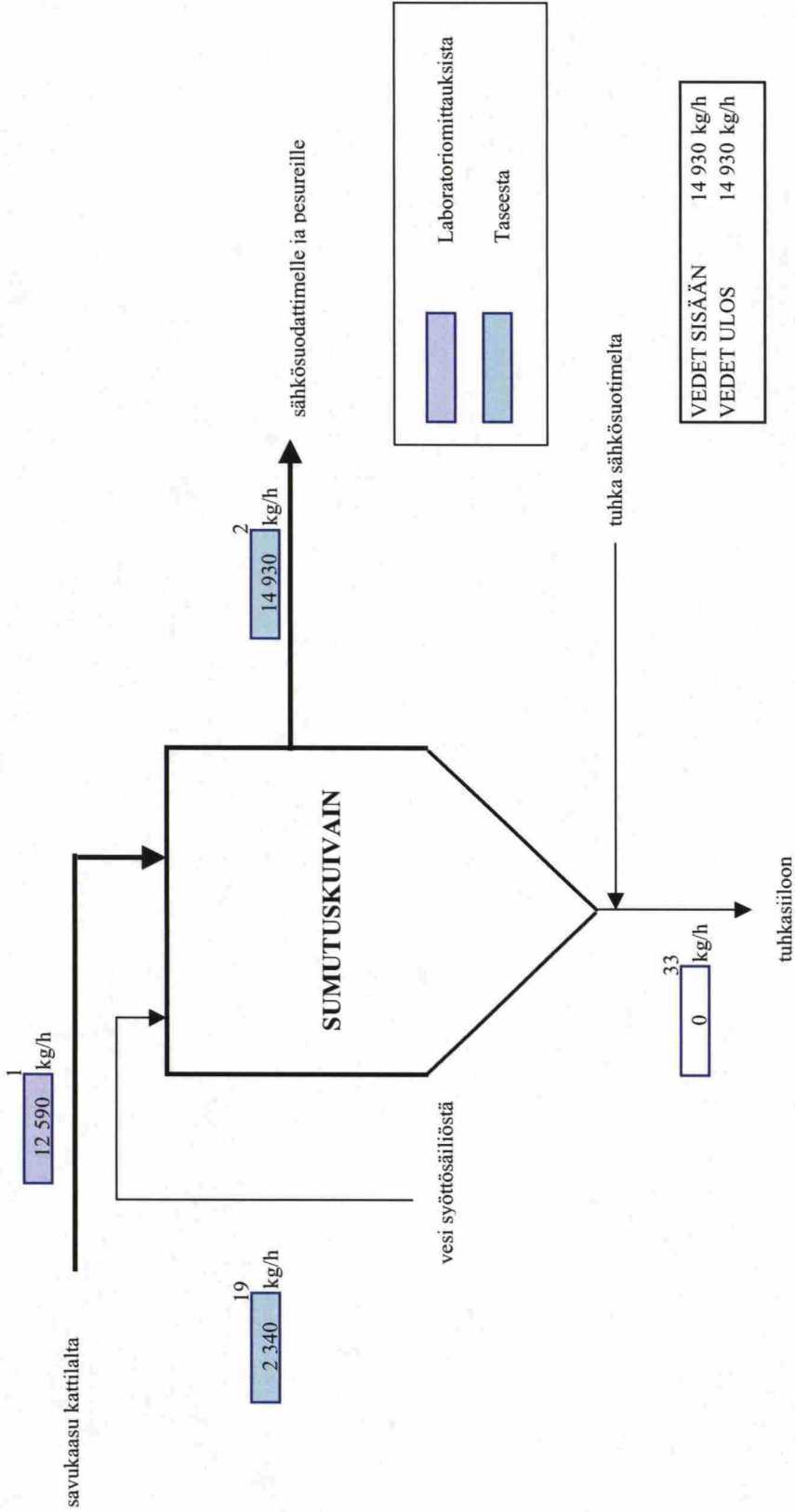
1	savukaasu jäähdytysreaktoriin
2	savukaasu jäähdytysreaktorista
3	savukaasu esipesuriin
4	savukaasu jälkipesuriin
5	savukaasu jälkipesurista
6	hapetusilma jälkipesuriin
7	prosessivesi
7a	prosessivesi pesurien välissä olevalle pisanerottimelle
7b	prosessivesi jälkipesurin jälkeiselle 1. pisanerottimelle
7c	prosessivesi jälkipesurin jälkeiselle 2. pisanerottimelle
7d	prosessivesi jäähdytysreaktorin huuhteluun
7e	prosessivesi jälkipesuriin
7f	prosessivesi esipesuriin
7g	prosessivesi puskurisäiliöön
8	kalkkimaito kalkinvalmistuksesta
8a	kalkkimaito kolmivaihereaktorin 1. osaan
8b	kalkkimaito kolmivaihereaktorin 2. osaan
8c	kalkkimaito esipesuriin
8d	kalkkimaito jälkipesuriin
10	kalsiumoksidi
11	raskasmetallien saostusaine 3-vaihereaktoriin
12	flokkauskemikaali sedimentointisäiliöön
13	pesuliuos esipesurista
14	pesuliuoksen poisto esipesurin kierrätysvirrasta
15	pesuliuos esipesurin suuttimille
16	kierrätysvesi puskurisäiliöstä esipesuriin
17	pesuliuos lattiakaivosta esipesuriin
18	pesuliuos 3-vaihereaktorista sedimentointisäiliöön
19	kierrätysvesi puskurisäiliöstä jälkipesuriin
20	pesuliuos sedimentointisäiliöstä lattiakaivoon
21	pesuliuos puskurisäiliöstä lattiakaivoon
22	pesuliuos sedimentointisäiliöstä suotopuristimelle
23	suodos suotopuristimelta puskurisäiliöön
25	kiintoaine suotopuristimelta
26	pesuliuos puskurisäiliöstä haihdutukseen
27	pesuliuos jälkipesurista
28	pesuliuoksen poisto jälkipesurin kierrätysvirrasta
29	pesuliuos jälkipesurin suuttimille
34	vesi kierrätysvesisäiliöstä PL1:lle

PL1:N JA PL2:N SAVUKAASUPESUREIDEN VERTAILUTAUUKKO

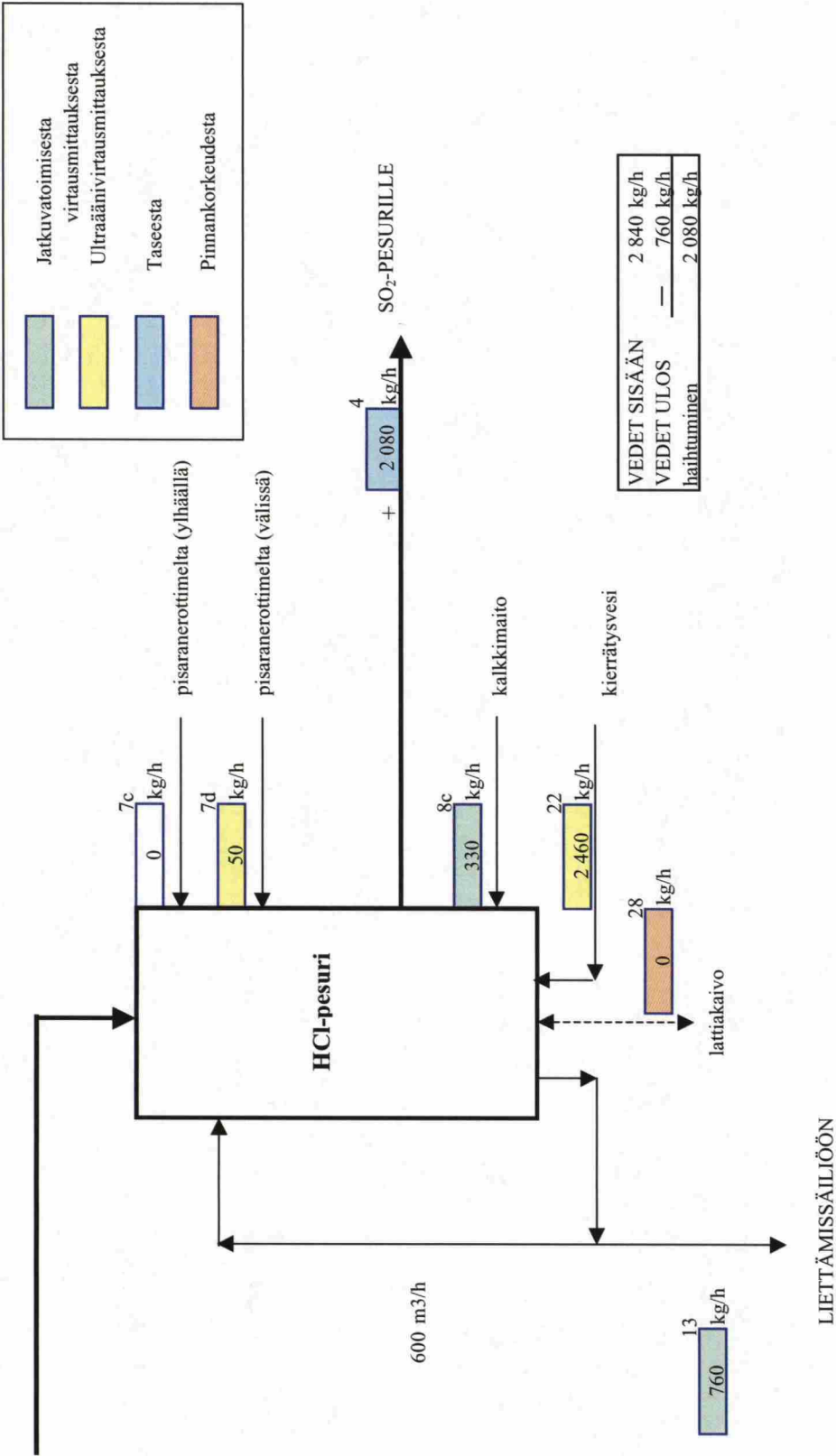
	PL1		PL2	
	HCl-pesuri	SO2-pesuri	esipesuri	jälkipesuri
tulevan savukaasun lämpötila, C	110	65	110	60
tulevan savukaasun määrä, m³/h (NTP:ssä kuivaa kaasua)	77 000		26 000	
pesurin korkeus, m	18,0	25,2	6,0	18,5
pesurin halkaisija, m	3,0	3,5/4,5	2,1	2,8
altaan tilavuus, m³	17,1	60	17	15
pesuliuoksen tiheys pesurissa, kg/m³ = g/l	1 080	1 080	1 120	1 070
pesuliuoksen pH pesurissa	0 – 1,0	5,0 – 6,0	1,0 - 1,5	n. 6
kalkkimaitosyöttö, kg/h	58	1 790	340	480
pesuliuoksen poistovirtaus, m³/h	3,0	-	1,7	0,4
pesuliuoksen kierrätyspumpun kapasiteetti, m³/h	600	1 800	400	600
lattiakaivon tilavuus, m³	21	8		

Arvot ovat laitevalmistajien, Steinmüllerin ja Bischoffin, ilmoittamia [23, 30].

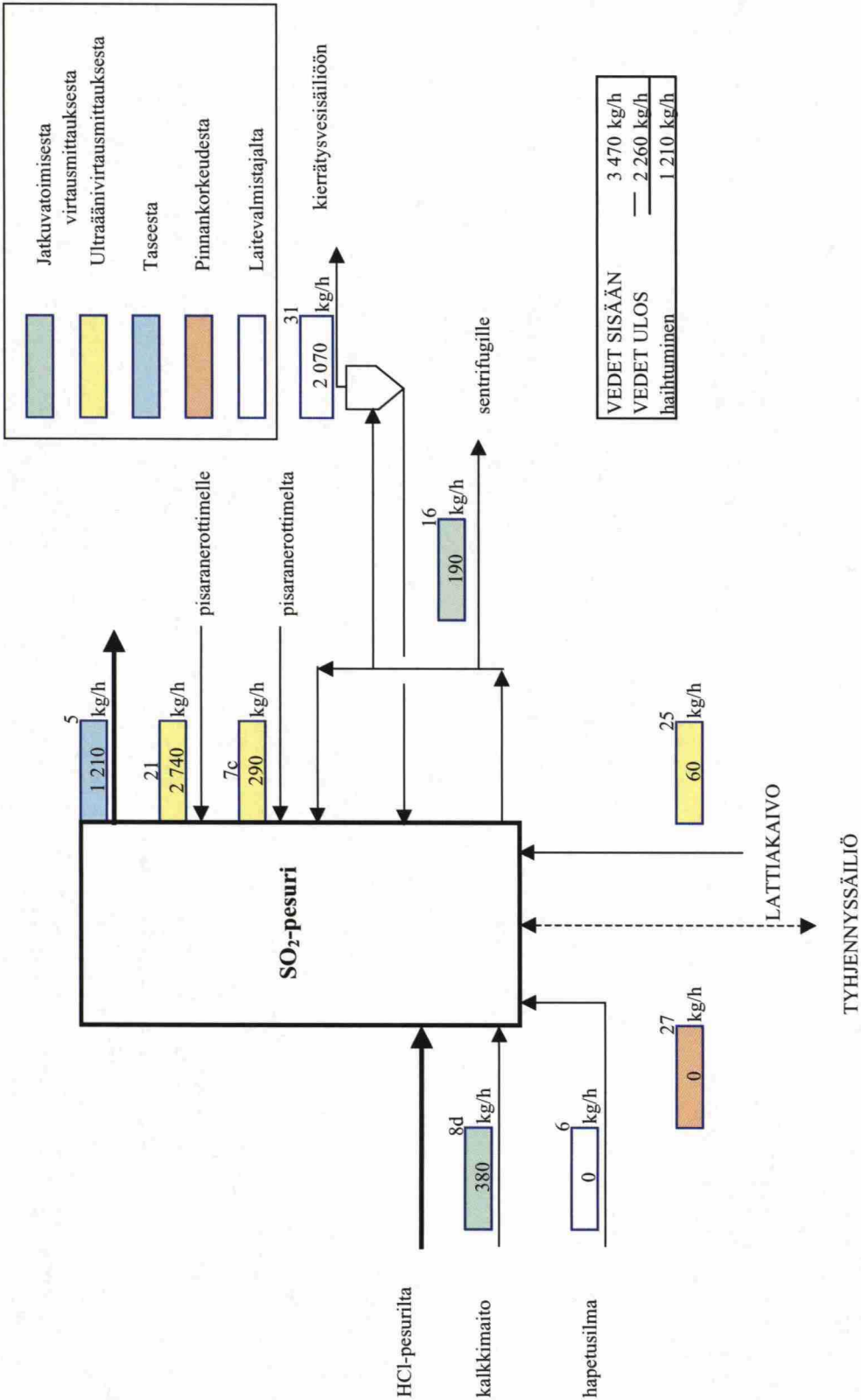
PL1:N SUMUTUSKUIVAIMEN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



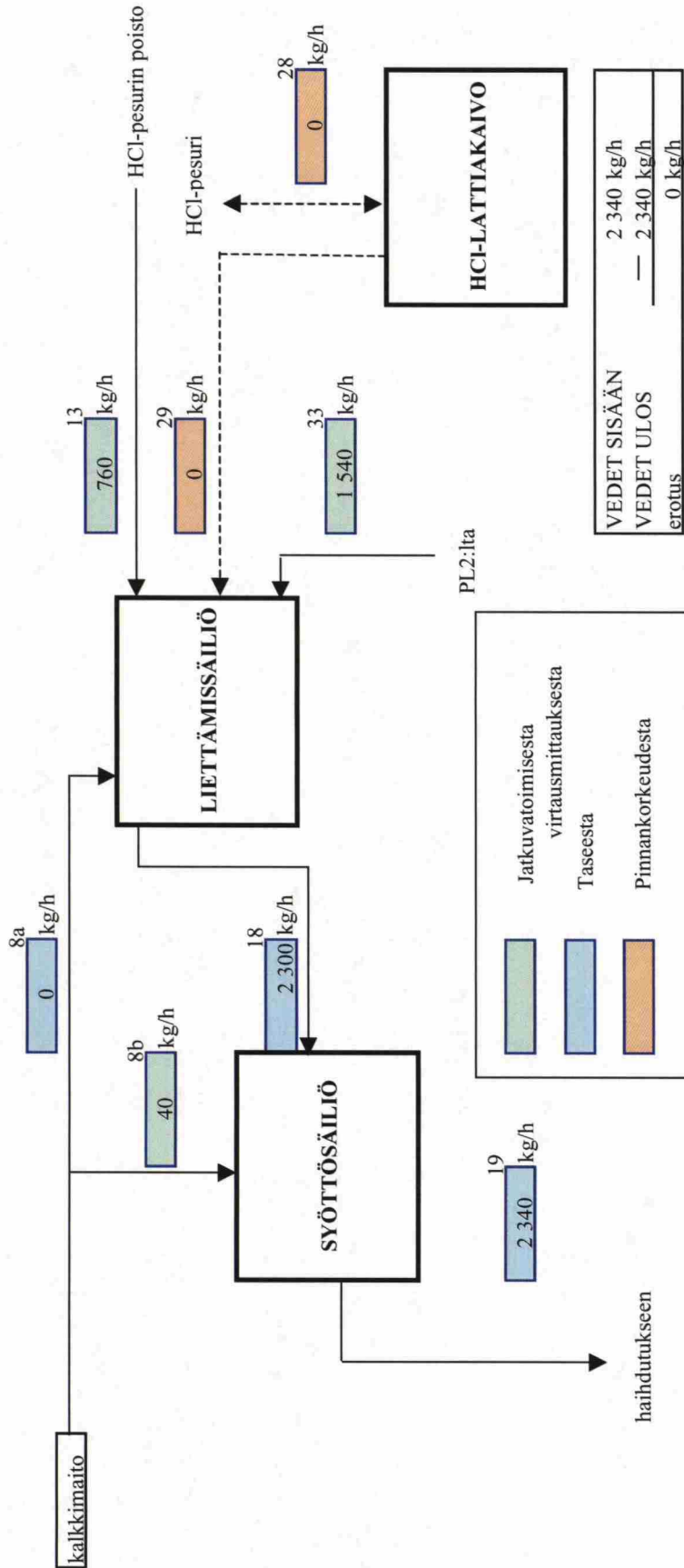
PL1:N HCl-PESURIN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



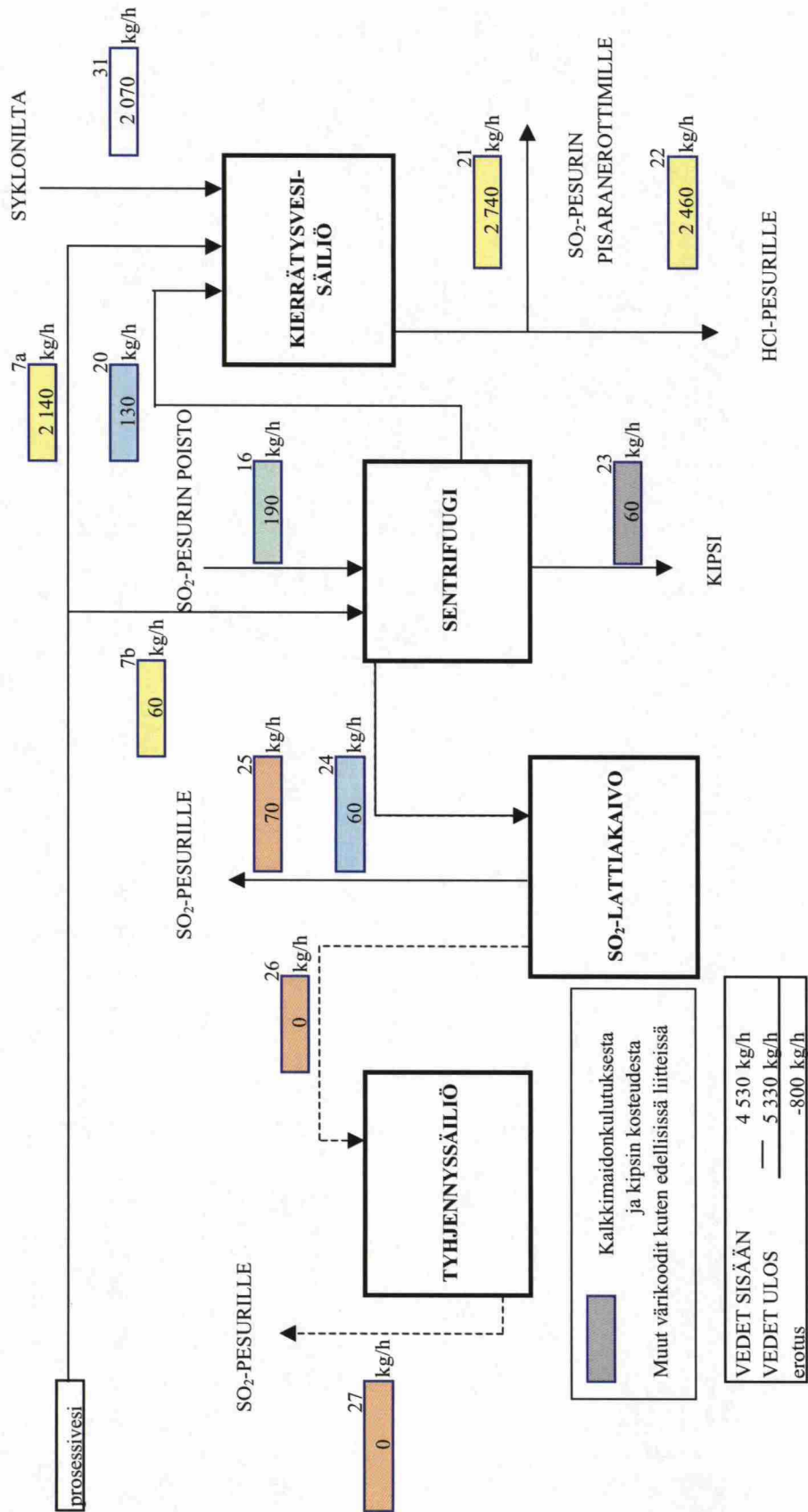
PL1:N SO₂-PESURIN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



PL1:N NEUTRALOINTISYSTEEMIN JA HCl-LATTIAKAIVON VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



PL1:N SENTRIFUUGIN, KIERRÄTYSVESISÄILIÖN, SO₂-LATTIAKAIVON JA TYHJENNYSSÄILIÖN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



SAVUKAASUN TIETOJA JA VIRTAKAASIA JATKUVATOIMISTEN MITTAUSTEN PERUSTEELLA PL1:N
VESITASETARKASTELUN AJALTA

pvm	SAVUKAASUN LÄMPÖTILA / °C							piipussa	HCl piipussa (mg/Nm ³)	SO ₂ piipussa (mg/Nm ³)	H ₂ O piipussa (til-%)
	ennen haihdutusta	haihdutuksen jälkeen	ennen HCl- pesurin lämmön- vaihdinta	ennen HCl- pesuria	HCl- pesurin jälkeen	SO ₂ - pesurin jälkeen	ennen kuitu- suodinta				
8.11.2004	329	190	188	119	66	37	189	133	0	4	13
9.11.2004	337	190	188	120	67	40	189	134	0	1	14
10.11.2004	338	190	188	120	68	44	189	133	0	0	14
11.11.2004	345	190	188	122	69	44	189	134	0	7	15
12.11.2004	330	190	188	120	67	36	188	133	0	7	14
13.11.2004	345	190	188	122	69	43	188	134	0	6	15
keskiarvo	337	190	188	120	68	41	189	133	0	4	14

pvm	VIRRAT (l/h)				VIRRAT (m ³ /h)		
	kalkki- maito HCl- pesuriin	kalkki- maito SO ₂ - pesuriin	HCl- pesurin poisto	SO ₂ - pesurin poisto	vedet PL2:lta	prw kalkinval- mistuk- seen	kalkki- maito syöttö- säiliöön
8.11.2004	0,534	0,283	0,946	0,154	1266	878	40
9.11.2004	0,333	0,307	0,846	0,077	1570	674	48
10.11.2004	0,306	0,345	0,773	0,233	1647	698	44
11.11.2004	0,265	0,485	0,775	0,269	1696	781	53
12.11.2004	0,236	0,455	0,616	0,231	1460	715	47
13.11.2004	0,436	0,408	0,751	0,108	1502	909	48
keskiarvo	0,328	0,383	0,778	0,190	1544	751	47

AINEOMINAISUUKSIA JA PINNANKORKEUKSIA JATKUVA TOIMISTEN MITTAUSTEN PERUSTEELLA PL1:N
 VESITASETARKASTELUJEN AJALTA

pvm	HCl- pesurin pH	SO ₂ - pesurin pH	liettämis- säiliön pH	syöttö- säiliön pH	SO ₂ - pesurin tiheys (kg/dm ³)	kalkki- maidon tiheys (kg/dm ³)
8.11.2004	0,52	6,00	5,16	8,91	1,08	1,11
9.11.2004	0,54	6,44	5,14	8,90	1,08	1,10
10.11.2004	0,52	6,33	5,22	8,90	1,08	1,09
11.11.2004	0,55	6,10	5,25	8,88	1,08	1,10
12.11.2004	0,58	6,19	5,20	8,90	1,08	1,17
13.11.2004	0,53	6,09	5,22	8,90	1,08	1,20
keskiarvo	0,54	6,19	5,20	8,90	1,08	1,13

pvm	PINNANKORKEUDET, %					kalkki- maito- säiliö
	kierrätys- vesisäiliö	HCl- lattiakaivo	SO ₂ - lattiakaivo	tyhjennys- säiliö	syöttö- säiliö	
8.11.2004	72	69	75	1,1	60	66
9.11.2004	72	69	57	1,1	60	66
10.11.2004	72	69	25	1,1	60	66
11.11.2004	70	69	55	1,1	57	66
12.11.2004	73	69	45	1,2	59	66
13.11.2004	74	69	33	1,2	58	66
keskiarvo	72	69	48	1,1	59	66

PL1:N ANALYYSITULOKSIA VESITASETARKASTELUN AJALTA

HCl- pesuri	klo	pH (prosessi)	pH (labra)	tiheys (kg/m ³)	ka (p-%)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)
8.11.	n. 11	-	-	1 057	1,2	21 000	570	54 600	1 410
9.11.	n. 11	-	0,6	1 048	0,84	18 700	440	40 100	-
10.11.	11:36	0,45	0,4	1 067	4,8	18 500	480	44 500	1 210
11.11.	11:26	0,46	0,66	1 054	1,77	19 400	530	42 700	1 270
12.11.	11:44	0,61	0,56	1 047	1,65	18 800	530	36 000	1 170
keskiarvo		0,51	0,56	1 055	2,1	19 280	510	43 580	1 265

SO ₂ - pesuri	pH	tiheys (kg/m ³)	ka (p-%)	Ca ²⁺ (mg/l)	TDS (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	CaSO ₃ *1/2H ₂ O (p-%)	CaSO ₄ *2H ₂ O (p-%)
8.11.	-	1 101	16,8	1 900	8 800	3 120	1 360	2,0	99,2
9.11.	6,8	1 114	19,2	1 900	10 000	3 030	1 316	1,9	98,8
10.11.	6,7	1 115	19,0	2 100	-	4 060	1 386	1,7	96,8
11.11.	6,2	1 082	13,4	2 130	10 400	3 660	1 363	1,6	97,0
12.11.	6,0	1 114	18,5	2 180	11 000	3 730	1 234	1,3	96,7
k.a.	6,4	1 105	17,4	2 042	10 050	3 520	1 332	1,7	97,7

SA672	klo	tiheys (kg/m ³)	ka (p-%)	Cl ⁻ (mg/l)	CaSO ₃ *1/2H ₂ O (p-%)
8.11.	11:25	993	0,62	2 140	2,4
9.11.	11:07	999	0,22	2 070	6,2
10.11.	n. 11	1 002	0,23	1 820	3,8
11.11.	11:36	1 001	0,27	2 760	3,4
12.11.	n. 11	1 003	1,06	2 870	3,2
keskiarvo		1 000	0,48	2 332	3,8

SA672 = kiertätysvesisäiliö

ka = kiintoaine

CaSO₃ * 1/2 H₂O - ja CaSO₄ * 2 H₂O -pitoisuudet kiintoaineesta

pH (prosessi) = paikallisen pH-mittarin lukema nätteenottohetkellä

pH (labra) = pH laboratorioanalyysin perusteella

PL1:N ANALYYSITULOKSIA VESITASETARKASTELUN AJALTA

PRW	klo	tiheys (kg/m ³)	ka (p-%)	johtokyky (mS/cm)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
8.11.	11:25	-	<0,02	4 270	1220	189	< 5,0
9.11.	11:07	-	<0,02	3 550	852	156	< 5,0
10.11.	n. 11	993,8	<0,02	3 770	1050	154	< 5,0
11.11.	11:36	-	<0,02	3 820	979	135	< 5,0
12.11.	n. 11	-	<0,02	2 650	627	103	< 5,0
keskiarvo			<0,02	3 612	946	147	< 5,0

LML	pvm	klo	ka (p-%)
ti	16.11.2004	11:07	5,5
to	18.11.2004	11:36	10,4
keskiarvo			8,0

prw = prosessivesi
lml = kalkkimaito
ka = kiintoaine
CaSO₃ * 1/2 H₂O - ja CaCO₃ -pitoisuudet kiintoaineesta

KIPSI	pvm	klo	kosteus (p-%)	CaSO ₃ *1/2H ₂ O (p-%)	CO ₃ ²⁻ (p-%)	CaCO ₃ (p-%)
ti	16.11.2004	11:07	5,11	1,9	0,49	0,8
pe	19.11.2004	n. 11	3,77	0,3	0,36	0,6
keskiarvo			4,44	1,1	0,43	0,7

PL1:N SO₂-PESURIN ULKOISEN JA PESUREIDEN VÄLISSÄOLEVAN PISARANEROTTIMEN HUUHTELUVEDEN
VIRTAUSMITTAUKSEN TULOKSISTA POIMITUT VIRTAUKSEN NOLLATASOSTA POIKKEAVAT ARVOT

SO₂-pesurin ulkoisen pisaranerottimen huuhteluvirtausmittaukset (virta 7c)

klo	V (l/min)	vs (m/s)	signaali	ilma
16:02	183	1479	21	8
16:03	302	1477	21	13
16:04	289	1476	21	7
16:05	119	1476	21	6
19:10	170	1483	21	13
19:11	281	1480	21	4
19:12	272	1479	21	8
19:13	99	1479	21	8
22:18	82	1483	20	9
22:19	138	1482	20	13
22:20	136	1482	19	8
22:21	44	1482	20	8
1:26	207	1481	19	10
1:27	326	1478	20	12
1:28	423	1477	20	10
1:29	82	1478	20	10
4:34	108	1480	21	10
4:35	143	1480	20	12
4:36	145	1480	20	8
4:37	36	1480	20	14
7:42	247	1480	20	7
7:43	299	1478	19	7
7:44	300	1478	21	7
7:45	47	1478	19	16

Välipisaranerottimen huuhteluvirtausmittaukset (virta 7d)

klo	V (l/min)	vs (m/s)	signaali	ilma
14:46	134	1484	21	6
14:47	59	1479	21	15
18:44	188	1482	21	8
22:41	182	1483	21	11
22:42	6	1483	21	12
2:39	138	1477	20	10
6:36	197	1478	20	13
6:37	7	1478	20	13
9:33	165	1479	20	8
9:34	55	1478	20	9

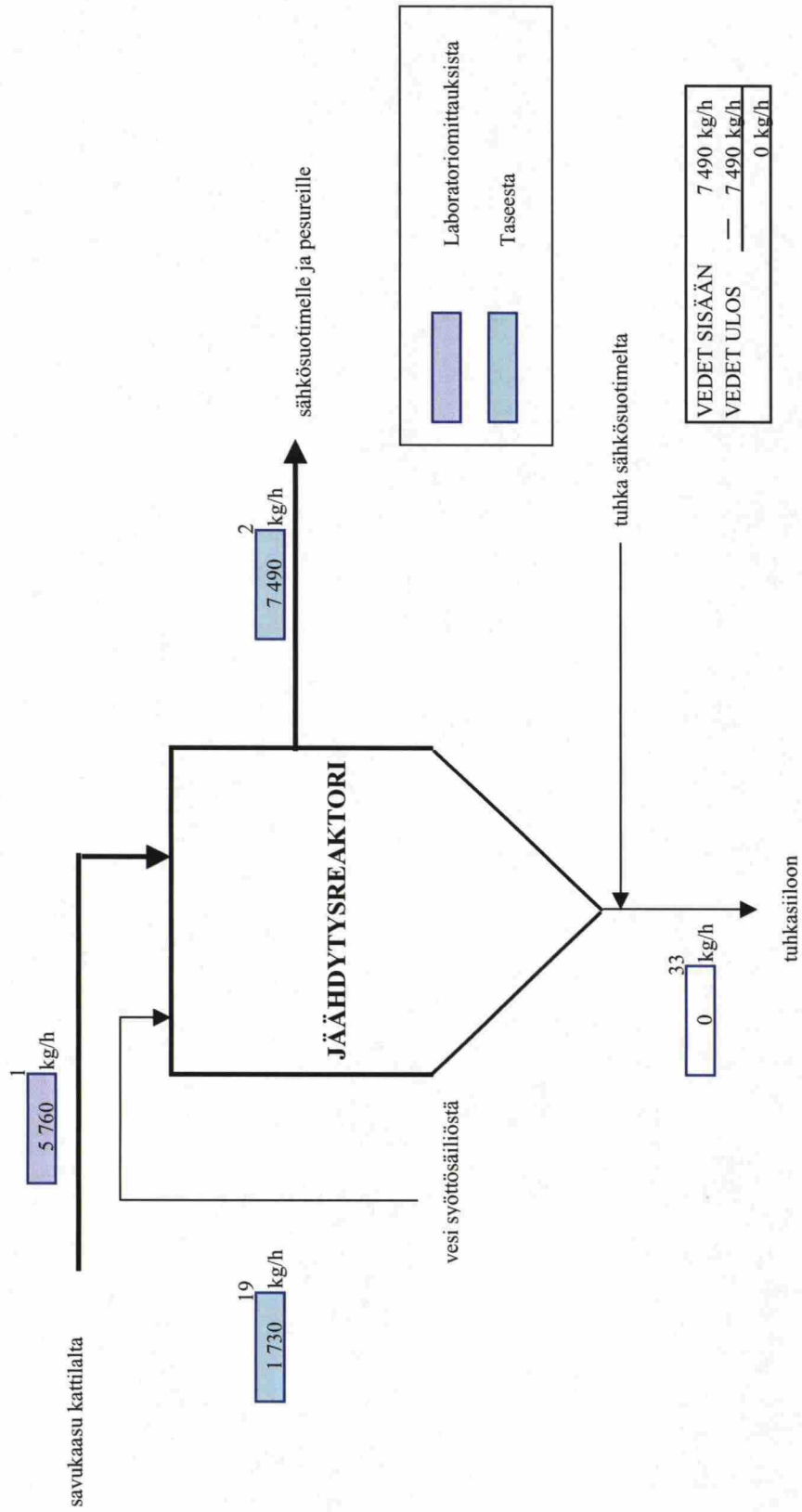
PL1:N KIPSIN MUKANA POISTUVAN VEDEN MASSAVIRRAN LASKENTA

Kipsin kosteus:	$x = 0,044$	(laboratorioanalyyseista)
Kalkkimaidon tilavuusvirtaus:	$\dot{V}_{LML} = 750 \text{ l/h}$	(jatkuvatoimisista mittauksista)
Kalkkimaidon tiheys:	$\rho_{LML} = 1,13 \text{ kg/l}$	(jatkuvatoimisista mittauksista)
Veden tiheys:	$\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ kg/l}$	(oletus)
Ca(OH) ₂ :n moolimassa:	$M_{Ca(OH)_2} = 74,10 \text{ g/mol}$	
CaSO ₄ * 2 H ₂ O:n moolimassa:	$M_{CaSO_4 * 2 H_2O} = 172,18 \text{ g/mol}$	
Veden moolimassa:	$M_{H_2O} = 18,02 \text{ g/mol}$	
Ca(OH) ₂ :n massavirta:	$\dot{m}_{Ca(OH)_2} = (\rho_{LML} - \rho_{H_2O}) \dot{V}_{LML} = 98 \text{ kg/h}$	
Ca(OH) ₂ :n moolivirta:	$\dot{n}_{Ca(OH)_2} = \frac{\dot{m}_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} = 1316 \text{ mol/h}$	
CaSO ₄ * 2 H ₂ O:n moolivirta:	$\dot{n}_{CaSO_4 * 2 H_2O} = \dot{n}_{Ca(OH)_2} = 1316 \text{ mol/h}$	
CaSO ₄ * 2 H ₂ O:n massavirta:	$\dot{m}_{CaSO_4 * 2 H_2O} = \dot{n}_{CaSO_4 * 2 H_2O} \cdot M_{CaSO_4 * 2 H_2O} = 2227 \text{ kg/h}$	
Kideveden massavirta:	$\dot{m}_{kidevesi} = \dot{n}_{kidevesi} \cdot M_{H_2O} = 2 \cdot \dot{n}_{CaSO_4 * 2 H_2O} \cdot M_{H_2O} = 47 \text{ kg/h}$	
Kipsin kosteutena olevan veden massavirta:	$\dot{m}_{H_2O} = x \frac{\dot{m}_{CaSO_4 * 2 H_2O}}{1 - x} = 10 \text{ kg/h}$	
Veden massavirta yht.	$\dot{m}_{kidevesi} + \dot{m}_{H_2O} = 57 \text{ kg/h}$	

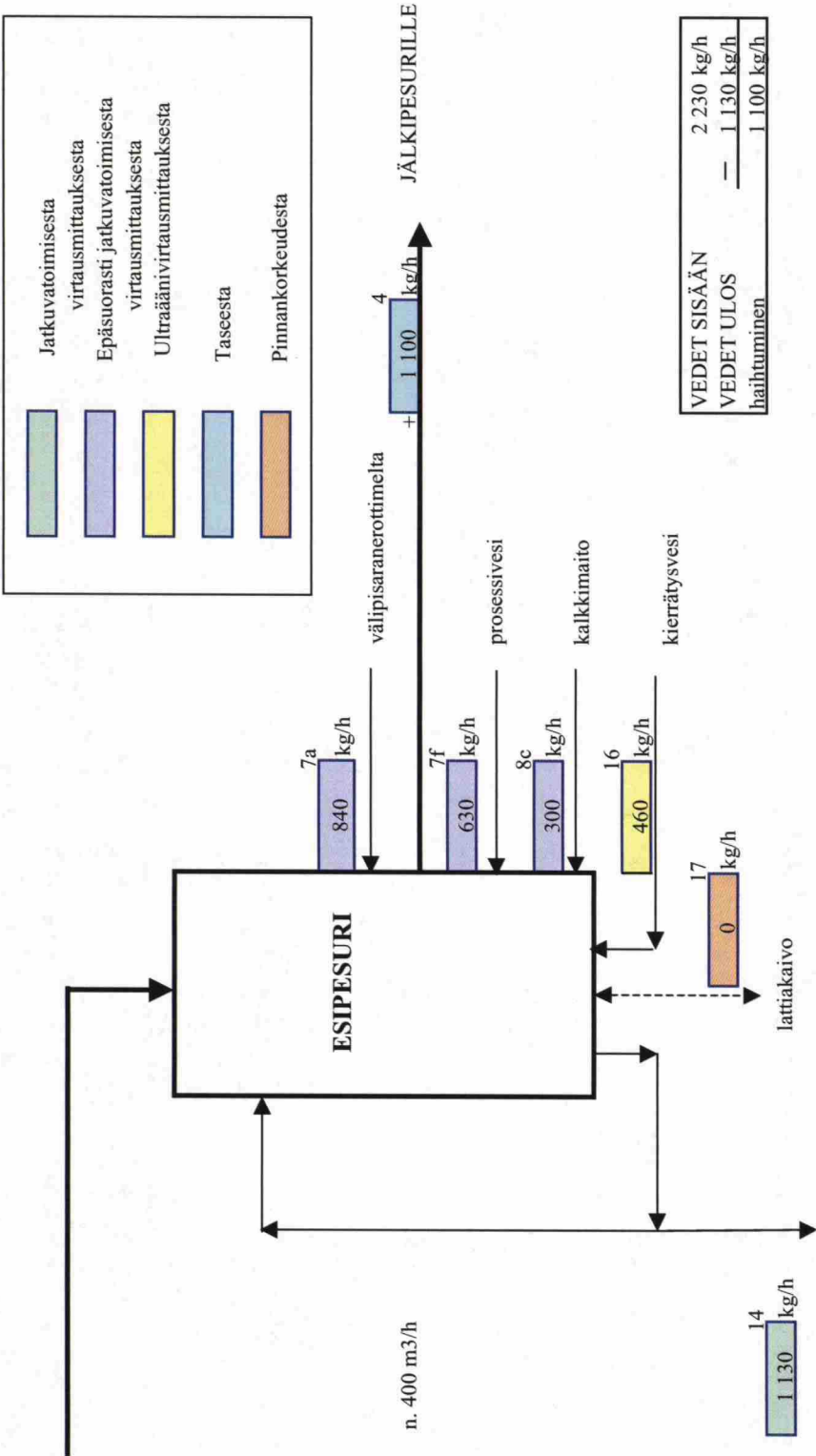
Näissä laskelmissa kalkkimaidon kalsiumin on oletettu päätyvän kokonaan lopputuotteeseen kipsiksi.

Lisäksi lopputuotteen kiintoaineen on oletettu olevan kokonaan kipsiä.

PL2:N JÄÄHDYTYSREAKTORIN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA

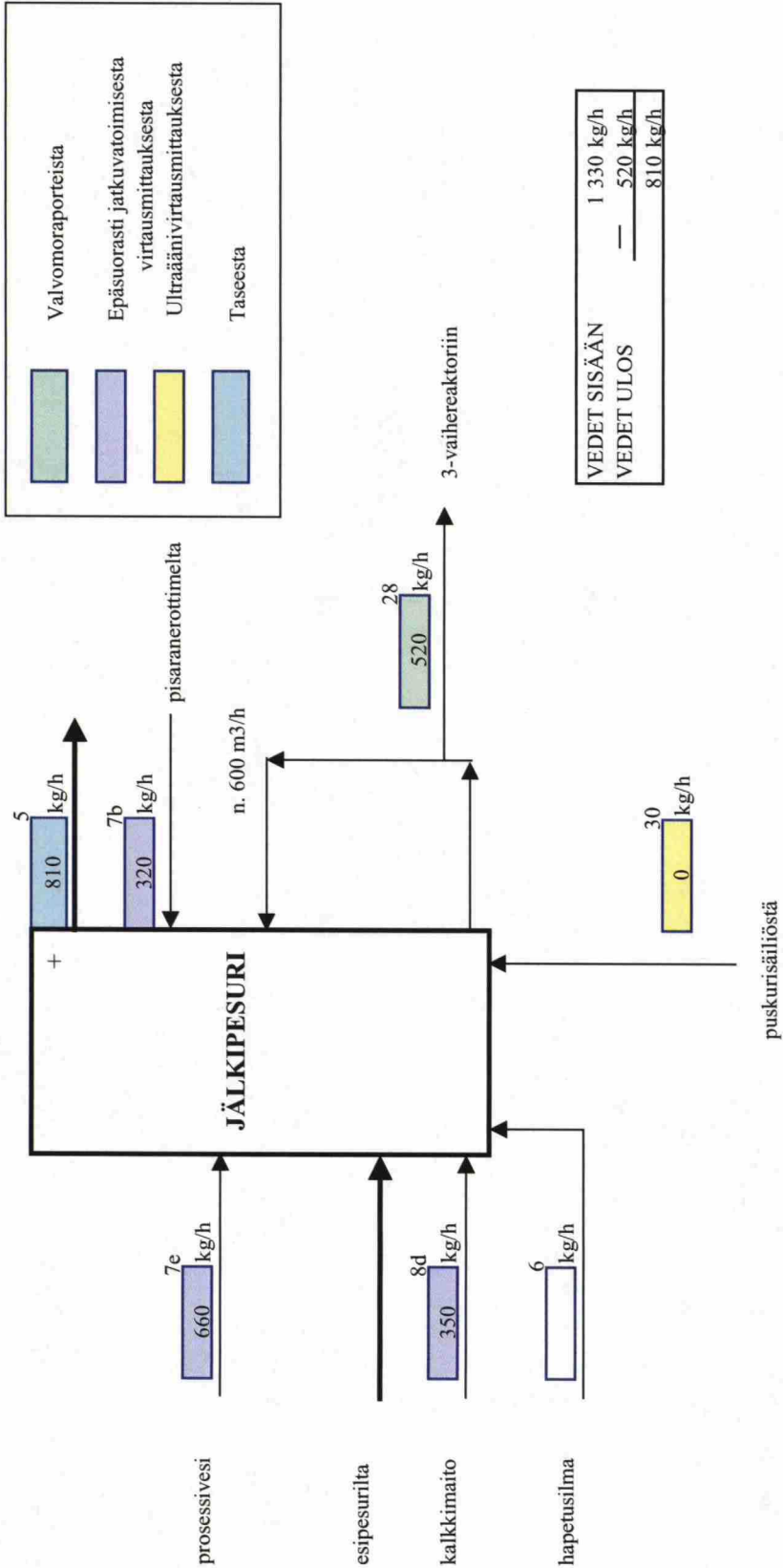


PL2:N ESIPESURIN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA

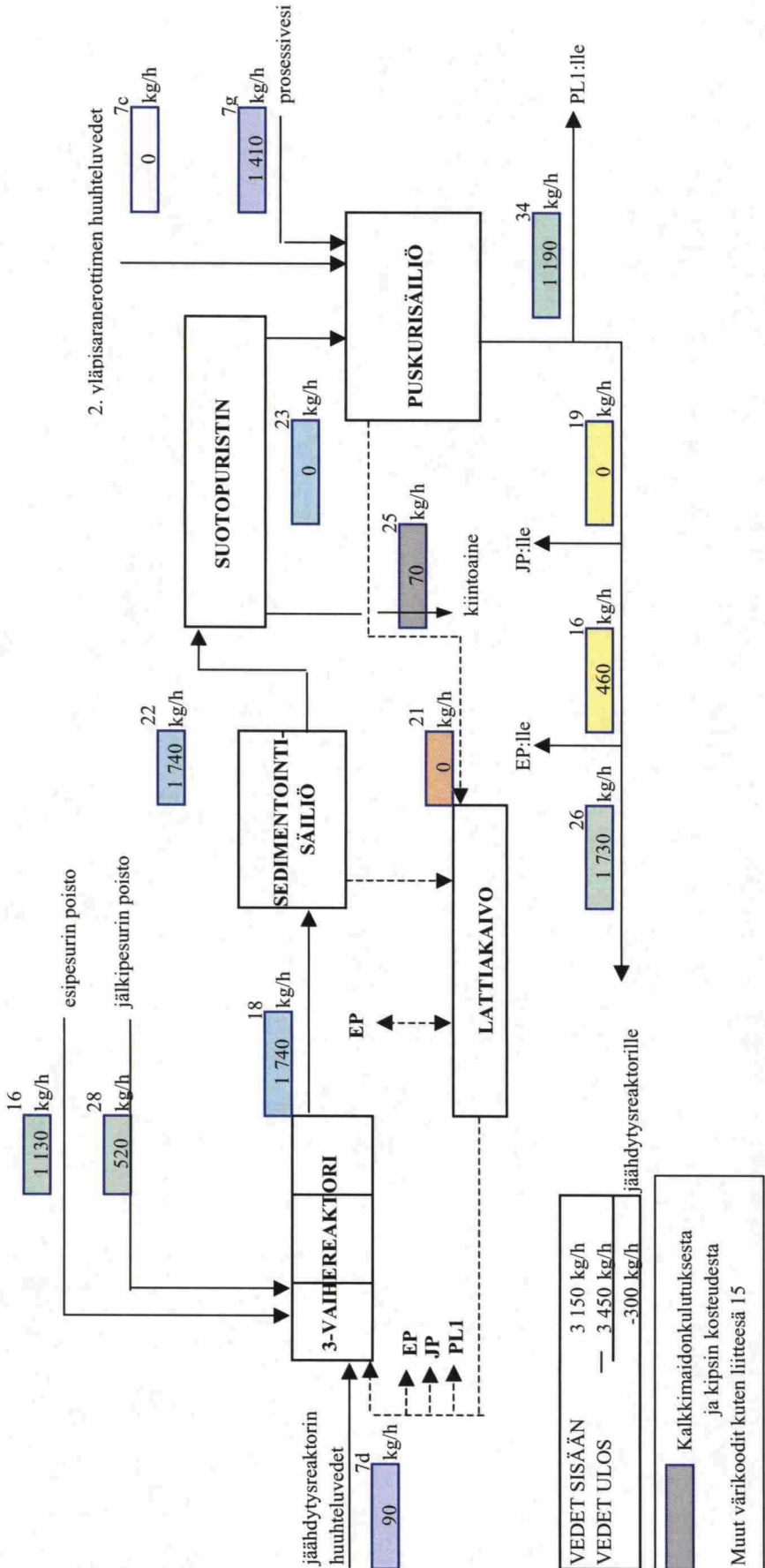


3-VAIHEREAKTORIIN

PL2:N JÄLKIPESURIN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



PL2:N SÄILIÖIDEN VESITASE TARKASTELUJAKSON AIKANA



SAVUKAASUN TIETOJA JA VIRTAAUKSIA JATKUVATOIMISTEN MITTAUSTEN PERUSTEELLA PL2:N
VESITASETARKASTELUN AJALTA

PL2	SAVUKAASUN LÄMPÖTILA / °C						piipussa	HCl piipussa (mg/Nm ³)	SO ₂ piipussa (mg/Nm ³)	H ₂ O piipussa (til-%)	virtaus piipussa (Nm ³ /h)
	kattilan jälkeen	jäähdätyk- s- reaktorin jälkeen	sähkö- suotimen jälkeen	lämmön- vaihtimen jälkeen	ennen esipesuria						
15.11.2004	296	194	192	126	114	127	0	0	23	45024	
16.11.2004	288	194	192	125	113	126	0	7	21	45270	
17.11.2004	288	194	192	125	113	126	0	7	21	45253	
18.11.2004	290	194	191	126	113	125	0	2	19	42832	
19.11.2004	296	195	192	125	114	126	0	6	20	45774	
20.11.2004	301	200	197	127	116	127	0	1	20	47370	
keskiarvo	291	195	192	126	113	126	0	4	20	44618	

pvm	VIRTAAUKSET (m ³ /h)				
	prw kokonaan	esipesurin poisto	jälkipesurin poisto	jäädytysreaktorille	vedet PL1:lle (l/h)
15.11.2004	3,85	1,26	0,59	1,93	1076
16.11.2004	4,37	1,44	0,54	1,74	1364
17.11.2004	4,02	1,05	0,57	1,59	1126
18.11.2004	4,16	1,24	0,38	1,68	1374
19.11.2004	5,91	0,85	-	1,79	1002
20.11.2004	5,90	0,73	-	1,68	1055
keskiarvo	4,60	1,13	0,52	1,73	1187

AINEOMINAISUUKSIA JA PINNANKORKEUKSIA JATKUVATOIMISTEN MITTAUSTEN PERUSTEELLA PL2:N
 VESITASETARKASTELUN AJALTA

pvm	esipesurin pH	jälki- pesurin pH	puskuri- säiliön pH	3-vaihe- reaktorin pH	esipesurin johtokyky (mS/cm)	jälki- pesurin tiheys (kg/m ³)	kalkki- maidon tiheys (kg/m ³)
15.11.2004	1,5	6,3	6,8	8,2	99,0	1000	1096
16.11.2004	1,5	6,6	6,8	8,1	101,1	1000	1093
17.11.2004	1,5	6,1	6,7	8,2	98,3	1000	1109
18.11.2004	1,5	6,1	6,7	8,1	96,5	1000	1096
19.11.2004	1,5	6,1	7,1	8,2	94,4	1000	1078
20.11.2004	1,5	6,0	7,1	8,2	94,4	1000	1059
keskiarvo	1,5	6,2	6,8	8,2	97,5	1000	1092

pvm	PINNANKORKEUDET / m						kalkki-siilo (%)
	puskuri- säiliö	sedimen- tointi- säiliö	lattia- kaivo	kalkki- maito- säiliö	prw-allas	esipesuri	jälki- pesuri
15.11.2004	1,4	2,3	1,8	1,2	6,0	2,4	4,4
16.11.2004	1,4	2,3	1,5	1,2	6,0	2,3	4,3
17.11.2004	1,4	2,3	1,6	1,2	6,0	2,3	4,3
18.11.2004	1,2	2,3	1,5	1,2	6,0	2,3	4,3
19.11.2004	1,2	2,3	1,6	1,2	6,0	2,0	4,3
20.11.2004	1,0	2,3	2,3	1,2	6,0	1,8	4,3
keskiarvo	1,3	2,3	1,6	1,2	6,0	2,2	4,3
							28,9
							28,4
							52,2
							73,3
							68,7
							64,9
							52,7

PL2:N ANALYYSITULOKSIA VESITASETARKASTELUN AJALTA

EP	klo	pH (prosessi)	pH (labra)	tiheys (kg/m ³)	ka (n-%)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
15.11.2004	11:25	1,49	1,1	1 072	0,89	32 200	53 600
16.11.2004	11:07	1,57	1,1	1 074	0,95	30 400	60 500
17.11.2004	n. 11	-	1,0	1 069	1,10	28 300	48 800
18.11.2004	11:36	1,55	0,99	1 037	0,29	18 000	32 400
19.11.2004	n. 11	-	0,86	1 050	0,38	23 000	39 800
keskiarvo		1,54	1,01	1 060	0,72	26 380	47 020

JP	klo	pH (prosessi)	pH (labra)	tiheys (kg/m ³)	ka (n-%)	TDS (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	CaSO ₃ *1/2H ₂ O (n-%)	CaSO ₄ *2H ₂ O (n-%)
15.11.2004	11:25	6,27	8,3	1 009	2,3	6 400	1 600	2 060	1 220	0,1	99,6
16.11.2004	11:08	6,66	6,5	1 020	3,5	8 600	1 660	3 430	1 310	1,8	97,7
17.11.2004	n. 11	-	5,5	1 017	3,1	8 800	1 780	2 960	1 320	2,0	99,8
18.11.2004	11:36	6,15	6,4	1 023	4,3	7 600	1 800	2 620	1 270	1,0	100,6
19.11.2004	n. 11	-	5,7	1 023	3,9	-	2 200	3 370	1 090	1,0	99,6
keskiarvo		6,36	6,5	1 018	3,4	7 850	1 808	2 888	1 242	1,2	99,5

SA805	klo	tiheys (kg/m ³)	ka (n-%)	Cl ⁻ (mg/l)
15.11.2004	11:25	1 013	0,022	14 000
16.11.2004	11:07	1 019	0,029	14 000
17.11.2004	n. 11	1 018	0,021	13 600
18.11.2004	11:36	1 017	0,015	13 000
19.11.2004	n. 11	1 010	0,016	7 920
keskiarvo		1 015	0,021	12 504

EP = esipesuri
JP = jälkipesuri
SA805 = puskurisäiliö
ka = kiintoaine
TDS = total dissolved solid
CaSO₃ * 1/2 H₂O - ja CaSO₄ * 2 H₂O -pitoisuudet kiintoaineesta
pH (prosessi) = paikallisen pH-mittarin lukema näteenottohetkellä
pH (labra) = pH laboratorioanalyyisin perusteella

PL2:N ANALYYSITULOKSIA VESITASETARKASTELUN AJALTA

PRW	klo	tiheys (kg/m ³)	ka (p-%)	johtokyky mS/cm	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
15.11.2004	11:25	998	0,0014	2 650	406	78,3	6,1
16.11.2004	11:07	1 000	0,0007	1 646	479	93,1	12,3
17.11.2004	n. 11	1 001	0,0007	1 924	426	88,6	9,7
18.11.2004	11:36	1 001	0,0009	1 759	454	91,4	10,5
19.11.2004	n. 11	999	0,0012	1 797	343	75,5	7,2
keskiarvo		1 000	0,0010	1 955	422	85,4	9,2

LML	klo	tiheys (kg/m ³)	ka (p-%)
16.11.2004	11:07	1 059	10,7
18.11.2004	11:36	1 057	10,2
keskiarvo		1 058	10,5

prw = prosessivesi
lml = kalkkimaito
sakka = suotopuristimen sakka
CaSO₃ * 1/2 H₂O -, CaSO₄ * 2 H₂O -,
ja CaCO₃ -pitoisuudet kiintoaineesta

SAKKA	klo	kosteus %	CaSO ₃ *1/2H ₂ O (p-%)	CaSO ₄ *2H ₂ O (p-%)	akt. Ca (p-%)	CO ₃ ²⁻ (p-%)	CaCO ₃ (p-%)
16.11.2004	11:07	51,42	0,6	69,5	1,1	5,8	9,7
19.11.2004	n. 11	23,63	0,1	92,8	1,4	1,7	2,8
		37,5	0,4	81,1	1,3	3,8	6,3

**YHTEENVETO PL1:N JA PL2:N VESITASEISTA
TARKASTELUJAKSOJEN AJALTA**

	vesi kg/h
PL1, VIR RAT SISÄÄN	
7 prosessivesi yhteensä	3 290
7a prosessivesi kierrätysvesisäiliöön	2 140
7b prosessivesi sentrifugille	60
7c huuhteluvesi SO ₂ -pesurin jälk. pisaranerottimelta	290
7d huuhteluvesi pesurien välissä olevalta pisaranerottimelta	50
prw kalkkimaidon valmistukseen	750
34 PL2:lta	+ 1 540
yhteensä	4 830

PL1, VIR RAT ULOS

haihtuminen jäähdytysreaktorilla	2 340
haihtuminen HCl-pesurissa	2 080
haihtuminen SO ₂ -pesurissa	1 210
kipsin mukana	+ 60
yhteensä	5 690

	vesi kg/h
PL2, VIR RAT SISÄÄN	
7a prosessivesi pesurien välissä olevalle pisaranerottimelle	840
7b prosessivesi jälkipesurin jälkeiselle 1. pisaranerottimelle	320
7c prosessivesi jälkipesurin jälkeiselle 2. pisaranerottimelle	0
7d prosessivesi jäähdytysreaktorin huuhteluun	90
7e prosessivesi jälkipesuriin	660
7f prosessivesi esipesuriin	630
7g prosessivesi puskurisäiliöön	1 410
7h prosessivesi kalkkimaidon valmistukseen	+ 690
7 prosessivesi yhteensä	4 640

PL2, VIR RAT ULOS

haituminen jäähdytysreaktorilla	1 730
haihtuminen esipesurissa	1 100
haihtuminen jälkipesurissa	810
34 PL1:lle	1 190
suotopuristimen sakan mukana	+ 70
yhteensä	4 900